

# Physikalisch- Technische Bundesanstalt



---

## Vergleichsbericht    Nationaler Vergleich von DKD-V 8-1            Aräometerkalibrierungen April 2018 – Juni 2019

---

Ausgabe 04/2021

<https://doi.org/10.7795/550.20210614B>



	<p>Nationaler Vergleich von Aräometerkalibrierungen <a href="https://doi.org/10.7795/550.20210614B">https://doi.org/10.7795/550.20210614B</a></p>	DKD-V 8-1	
		Ausgabe:	04/2021
		Revision:	0
		Seite:	2 / 22

## Deutscher Kalibrierdienst (DKD)

Im DKD sind Kalibrierlaboratorien von Industrieunternehmen, Forschungsinstituten, technischen Behörden, Überwachungs- und Prüfinstitutionen seit der Gründung 1977 zusammengeschlossen. Am 03. Mai 2011 erfolgte die Neugründung des DKD als *technisches Gremium* der PTB und der akkreditierten Laboratorien.

Dieses Gremium trägt die Bezeichnung Deutscher Kalibrierdienst (DKD) und steht unter der Leitung der PTB. Die vom DKD erarbeiteten Richtlinien und Leitfäden stellen den Stand der Technik auf dem jeweiligen technischen Fachgebiet dar und stehen der Deutschen Akkreditierungsstelle GmbH (DAkkS) für die Akkreditierung von Kalibrierlaboratorien zur Verfügung.

Die akkreditierten Kalibrierlaboratorien werden von der DAkkS als Rechtsnachfolgerin des DKD akkreditiert und überwacht. Sie führen Kalibrierungen von Messgeräten und Maßverkörperungen für die bei der Akkreditierung festgelegten Messgrößen und Messbereiche durch. Die von ihnen ausgestellten Kalibrierscheine sind ein Nachweis für die Rückführung auf nationale Normale, wie sie von der Normenfamilie DIN EN ISO 9000 und der DIN EN ISO/IEC 17025 gefordert wird.

### Kontakt:

Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB)

DKD-Geschäftsstelle

Bundesallee 100 38116 Braunschweig

Postfach 33 45 38023 Braunschweig

Telefon Sekretariat: 0531 592-8021

Internet: [www.dkd.eu](http://www.dkd.eu)

	<p>Nationaler Vergleich von Aräometerkalibrierungen <a href="https://doi.org/10.7795/550.20210614B">https://doi.org/10.7795/550.20210614B</a></p>	DKD-V 8-1	
		Ausgabe:	04/2021
		Revision:	0
		Seite:	3 / 22

*Zitiervorschlag für die Quellenangabe:*

*Vergleichsbericht DKD-V 8-1 Nationaler Vergleich von Aräometerkalibrierungen April 2018 – Juni 2019, Ausgabe 04/2021, Revision 0, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig und Berlin. DOI: 10.7795/550.20210614B*

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt und unterliegt der Creative Commons Nutzerlizenz CC by-nc-nd 3.0 (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>). In diesem Zusammenhang bedeutet „nicht-kommerziell“ (NC), dass das Werk nicht zum Zwecke der Einnahmenerzielung verbreitet oder öffentlich zugänglich gemacht werden darf. Eine Nutzung seiner Inhalte für die gewerbliche Verwendung in Laboratorien ist ausdrücklich erlaubt.



Autoren:

Christiane Niedergesäß, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig;  
Dr. Daniela Eppers, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig

Herausgegeben von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) für den Deutschen Kalibrierdienst (DKD) als Ergebnis der Zusammenarbeit der PTB mit dem Fachausschuss *Chemische Messgrößen und Stoffeigenschaften* des DKD.

	<p>Nationaler Vergleich von Aräometerkalibrierungen</p> <p><a href="https://doi.org/10.7795/550.20210614B">https://doi.org/10.7795/550.20210614B</a></p>	DKD-V 8-1	
		Ausgabe:	04/2021
		Revision:	0
		Seite:	4 / 22

## Vorwort

DKD-Vergleichsberichte verfolgen das Ziel, die Ergebnisse von Vergleichsmessungen offenzulegen, die im Rahmen des Deutschen Kalibrierdienstes organisiert, durchgeführt bzw. ausgewertet wurden. Sie enthalten Informationen über die Leistung der teilnehmenden Kalibrierlaboratorien für bestimmte Messungen und deren Vergleichbarkeit. In DKD-Vergleichsberichten wird nicht notwendigerweise in allen Details die Sichtweise des Vorstands oder der Fachausschüsse des DKD wiedergegeben.

Die DKD-Vergleichsberichte sollen, die im Vergleich untersuchten Aspekte und Ergebnisse der Kalibrierung darstellen und durch die Publikation im Rahmen des DKD der großen Gemeinschaft der Kalibrierlaboratorien national und international zugänglich machen.

Experten- und Vergleichsberichte müssen nicht vom Vorstand genehmigt werden (Beschluss auf der 5. DKD-Vorstandssitzung), sondern nur vom jeweiligen Fachausschuss und der Geschäftsstelle.

	<p>Nationaler Vergleich von Aräometerkalibrierungen <a href="https://doi.org/10.7795/550.20210614B">https://doi.org/10.7795/550.20210614B</a></p>	DKD-V 8-1	
		Ausgabe:	04/2021
		Revision:	0
		Seite:	5 / 22

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	6
2	Teilnehmer .....	6
3	Transfernormale .....	7
4	Organisation .....	8
5	Übersicht der verwendeten Messeinrichtungen .....	9
6	Kalibrierverfahren .....	11
6.1	Cuckow-Methode .....	11
6.2	Geometrische Messung .....	12
6.3	Meniskuskorrektur .....	12
7	Stabilität der Transfernormale .....	13
8	Auswertung der Messergebnisse .....	13
9	Zusammenfassung und Bewertung .....	18
10	Literaturverzeichnis .....	19
	Anhang A .....	20

## 1 Einleitung

Auf Anregung von Kalibrierlaboratorien, die durch die DAkkS akkreditiert sind, wurde 2016 beschlossen einen Vergleich von Aräometerkalibrierungen durchzuführen. Eine darauffolgende Umfrage aller akkreditierten deutschen Kalibrierlaboratorien sowie der Eichämter zeigte das Interesse eines Vergleichs für Kalibrierungen von Aräometern im Dichtebereich  $0,600 \text{ g/cm}^3$  bis  $2,000 \text{ g/cm}^3$  für unterschiedliche Bezugsflüssigkeiten.

Die PTB übernahm die Organisation und die Auswertung dieses nationalen Vergleichs und stellte vier Aräometer zur Verfügung.

Der nationale Vergleich wurde erst nach Abschluss aller Messungen als Ringvergleich beim DKD-Fachausschuss *Chemische Messgrößen und Stoffeigenschaften* gemeldet.

In diesem Bericht werden die Messergebnisse ausschließlich anonymisiert veröffentlicht. Jedem Laboratorium wird eine zufällig gewählte Zahl zugewiesen. Diese Zahl lässt keinen Rückschluss auf die Reihenfolge oder den Namen des Laboratoriums zu. Jedes Laboratorium erhält außerdem einen individuellen Anhang zu diesem Bericht, in dem das eigene Ergebnis kenntlich gemacht ist.

## 2 Teilnehmer

Am nationalen Vergleich nahmen neben der Arbeitsgruppe 1.13 „Festkörperdichte“ der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (als Pilotlabor) drei Laboratorien teil, diese sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Laboratorien sind Mitglieder des DKD-Fachausschuss „Chemische Messgrößen und Stoffeigenschaften“ und durch die DAkkS für die Flüssigkeitsdichte (Aräometrie) akkreditiert.

**Tabelle 1:** Teilnehmer

Kürzel	Pilotlabor
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt Bundesallee 100 38116 Braunschweig
Kürzel	Teilnehmer
LSM	Ludwig Schneider Messtechnik GmbH Am Eichamt 4 97877 Wertheim
TLV	Thüringer Landesamt für Verbraucherschutz Unterpörlitzer Straße 2 98693 Ilmenau
ZMK	Zentrum für Messen und Kalibrieren & ANALYTIK GmbH P-D ChemiePark Bitterfeld Wolfen, Areal A Filmstraße Nr. 7 06766 Bitterfeld-Wolfen

### 3 Transfernormale

Für den nationalen Vergleich hat die PTB vier Aräometer in einen Dichtebereich von  $0,600 \text{ g/cm}^3$  bis  $2,000 \text{ g/cm}^3$  für unterschiedliche Bezugsflüssigkeiten bzw. für Bezugsflüssigkeiten mit unterschiedlichen Oberflächenspannungsklassen zur Verfügung gestellt, siehe Abbildung 1 und Tabelle 2.



**Abbildung 1:** Aräometer von links nach rechts: 7598 – Alkoholometer; 7113 – mittlerer Dichtebereich; 6833 – niedriger Dichtebereich; 6832 – hoher Dichtebereich

Die Dichtearäometer (6833, 6832) für den niedrigen ( $0,600 - 0,620 \text{ g/cm}^3$ ) und hohen Dichtebereich ( $1,980 - 2,000 \text{ g/cm}^3$ ) haben eine sehr hohe Auflösung mit einem Skalenteilungswert von  $0,0002 \text{ g/cm}^3$ . Das Dichtearäometer des mittleren Dichtebereichs ( $1,100 - 1,150 \text{ g/cm}^3$ ) weist einen Skalenteilungswert von  $0,0005 \text{ g/cm}^3$  auf. Das Alkoholometer 7598 mit einem Messbereich von 20 bis 30 % vol ( $0,97356$  bis  $0,96221 \text{ g/cm}^3$ ) und einem Skalenteilungswert von 0,1 % vol (entspricht etwa  $0,0004 \text{ g/cm}^3$ ) wird für Bezugsflüssigkeiten aus Ethanol-Wasser-Mischungen eingesetzt. Alle vier Aräometer sind für Ablesung in der Ebene des Flüssigkeitsspiegels, d. h. für „Ablesung unten“ und für die Bezugstemperatur von  $20 \text{ °C}$  hergestellt worden.

**Tabelle 2:** Übersicht der verwendeten Aräometer

Bezeichnung	Messbereich	Skalenteilungs- wert	Bezugsflüssigkeit/ Oberflächenspannungsklasse
6832	1,980 - 2,000 g/cm <sup>3</sup>	0,0002 g/cm <sup>3</sup>	Klasse L
6833	0,600 - 0,620 g/cm <sup>3</sup>	0,0002 g/cm <sup>3</sup>	Klasse L
7113	1,100 - 1,150 g/cm <sup>3</sup>	0,0005 g/cm <sup>3</sup>	Klasse H
7598	20 - 30 % vol	0,1 % vol	Ethanol-Wasser-Mischung

## 4 Organisation

Die Vergleichsmessungen begannen im April 2018 mit den ersten Kalibrierungen in der PTB. Anschließend erfolgten im Zeitraum von Januar bis Juni 2019 die Messungen in den DAkkS-akkreditierten Kalibrierlaboratorien. Im April 2019 wurde eine Zwischenmessung in der PTB durchgeführt, um Veränderungen an den Aräometern ausschließen zu können.

Der Transport der Aräometer wurde entweder durch Mitarbeiter der beteiligten Laboratorien übernommen oder per Express-Versand nach Rücksprache mit der PTB versandt. Die Aräometer wurden nach jedem Transport auf ihre Unversehrtheit begutachtet und dokumentiert.

**Tabelle 3:** Übersicht der verwendeten Prüfpunkte, Oberflächenspannungen, Bezugstemperaturen und Ableseart des jeweiligen Aräometers

Messbereich	Prüfpunkte	Oberflächen- spannung	Bezugs- temperaturen	Ableseart
0,600 – 0,620 g/cm <sup>3</sup>	0,600 g/cm <sup>3</sup>	15,0 mN/m	15 °C und 20 °C	Ablesung “unten” und “oben”
	0,610 g/cm <sup>3</sup>	16,0 mN/m		
	0,620 g/cm <sup>3</sup>	17,0 mN/m		
1,100 – 1,150 g/cm <sup>3</sup>	1,100 g/cm <sup>3</sup>	75,0 mN/m	20 °C	Ablesung “unten”
	1,125 g/cm <sup>3</sup>	75,0 mN/m		
	1,150 g/cm <sup>3</sup>	75,0 mN/m		
1,980 – 2,000 g/cm <sup>3</sup>	1,980 g/cm <sup>3</sup>	75,0 mN/m	15 °C und 20 °C	Ablesung “unten” und “oben”
	1,990 g/cm <sup>3</sup>	75,0 mN/m		
	2,000 g/cm <sup>3</sup>	75,0 mN/m		
20 – 30 % vol	20 % vol	35,4 mN/m	20 °C	Ablesung “unten”
	25 % vol	38,1 mN/m		
	30 % vol	41,4 mN/m		

	Nationaler Vergleich von Aräometerkalibrierungen <a href="https://doi.org/10.7795/550.20210614B">https://doi.org/10.7795/550.20210614B</a>	DKD-V 8-1	
		Ausgabe:	04/2021
		Revision:	0
		Seite:	9 / 22

Für jedes Aräometer wurden drei Prüfpunkte (Teilstriche) auf der jeweiligen Aräometer-Skala festgelegt, an denen die Korrektur zum Anzeigewert des Aräometers zu bestimmen war. Der erste Prüfpunkt befindet sich jeweils am Anfang, der zweite in der Mitte und der dritte am Ende der jeweiligen Aräometer-Skala. Die Korrektur, d. h. die Differenz des wahren Wertes und der Anzeige des Aräometers, wurde für die jeweilige Bezugstemperatur  $t = 20\text{ °C}$  oder  $t = 15\text{ °C}$  mit der entsprechenden Bezugs oberflächenspannung abhängig von der Bezugsflüssigkeit und der Ableseart angegeben, siehe Tabelle 3.

Zusätzlich zu den Messergebnissen wurden für den ersten Prüfpunkt eine Messunsicherheitsbilanz (ein Messunsicherheitsbudget) für die erweiterte Messunsicherheit mit dem Erweiterungsfaktor  $k = 2$  und einem Überdeckungsintervall von 95 % aufgestellt.

Alle Laboratorien und die PTB verwenden für die Aräometerkalibrierung die Cuckow-Methode [1]. Diese Methode sieht eine Wägung in Luft und eine hydrostatische Wägung vor, bei der das Aräometer bis zu dem jeweiligen Prüfpunkt in die Messflüssigkeit mit bekannter Dichte eingetaucht wird, um die Dichte der Bezugsflüssigkeit zu berechnen. An diesem Prüfpunkt würde das Aräometer freischwimmen. Jede Korrektur des Prüfpunktes ist zudem abhängig von der Oberflächenspannung der jeweiligen Bezugsflüssigkeit bzw. der Oberflächenspannungsklasse [2], der Bezugstemperatur sowie der Ableseart.

Meist erfolgen Aräometerkalibrierungen bei  $20\text{ °C}$  mit der Ableseart „In der Ebene des Flüssigkeitsspiegels“. Weicht die Bezugstemperatur von der Messtemperatur von  $20\text{ °C}$  ab, muss eine Temperaturkorrektur vorgenommen werden, die die thermische Ausdehnung des Aräometers berücksichtigt [3]. Daher wurden für den nationalen Vergleich zusätzlich die Berechnung der Temperaturkorrektur für eine Bezugstemperatur von  $t_B = 15\text{ °C}$  zweier Aräometer (6833, 6832) überprüft. Handelt es sich zudem bei der Bezugsflüssigkeit um eine undurchsichtige Flüssigkeit, muss eine Meniskuskorrektur vorgenommen werden [4]. Deshalb sollte ebenso für diese zwei Aräometer mit Hilfe der Meniskuskorrektur die Ableseart „In der Ebene des Flüssigkeitsspiegels“ (Ableseart unten) auf die Ableseart „Am oberen Rand des Meniskus“ (Ableseart oben) umgerechnet werden.

## 5 Übersicht der verwendeten Messeinrichtungen

Die Kalibrierung der Aräometer kann im Wesentlichen in die zwei Arbeitsschritte „Wägung in Luft“ und in „hydrostatische Wägung“ des Aräometers in der Messflüssigkeit unterteilt werden. Die hierfür eingesetzten Messmittel sind in Tabelle 4 für die einzelnen Laboratorien aufgelistet. Für die „Wägung in Luft“ sind neben der Messung des Wägewertes des Aräometers, die Messung der Umgebungsbedingungen zur Bestimmung der Luftdichte relevant.

Für den Arbeitsschritt der „hydrostatischen Wägung“ wurden u. a. die Messflüssigkeit, die Thermostatisierung, die Temperaturerfassung, die Bestimmung der Oberflächenspannung der Messflüssigkeit sowie die optische Stricherkennung und die Stängeldurchmesserbestimmung in den Laboratorien erfasst und aufgeführt.

	Nationaler Vergleich von Aräometerkalibrierungen <a href="https://doi.org/10.7795/550.20210614B">https://doi.org/10.7795/550.20210614B</a>	DKD-V 8-1	
		Ausgabe:	03/2021
		Revision:	0
		Seite:	10 / 22

**Tabelle 4:** Übersicht der jeweiligen Messeinrichtung

Teilnehmer	Waage	Umgebungsbedingung Luftwägung			Hydrostatische Wägung				Kamera	Stängel-durchmesser
		Druck	Temperatur	Feuchte	Thermostat	Messflüssigkeit	Temperaturerfassung	Oberflächen-spannung		
PTB	Mettler-Toledo (XP404S)	Druck (DPI 141)	Vaisala (HMI 36 + HMP 35 Sensor)	Vaisala (HMI 36 + HMP 35 Sensor)	P.M. Tamson (T.V.B.X . 70/230)	n-Tridecan	Rosemount (162 CE) + PAAR (MKT25)	Krüss (Platten-Methode)	CCD camera	PTB (Aräometer-messma-schine)
LSM	Sartorius (MC410S)	Ott Lufft (Opus 1)	Ametek (DTI1000)	Ott Lufft (Opus 1)	Lauda (15/22/6 + DLK25)	n-Pentadecane	Ludwig Schneider (WT-MI-306-D-30E) + Ametek (DTI1000)	Tabellenwert	Sill optic	Mitutoyo (Messschieber 500-184-20)
TLV	Mettler-Toledo (AT 1004)	Ahlborn (FHAD 46-C41)	Ahlborn (FHAD 46-C41)	Ahlborn (FHAD 46-C41)	Lauda (RC 20)	Ethanol-Wasser-Mischung (93 % vol entspricht ca. 818 kg/m <sup>3</sup> )	Service für Messtechnik Geraberg GmbH (DTM Spezial mit PT100 Sensor)	Tabellenwert	Sony Handycam Video 8	Feinmeß Suhl (Bügelmess-schraube)
ZMK	Sartorius (CCE1004)	Setra Systems Inc. (370)	Rotronic AG (Fühler: HygroClip 2 Datenlogger: Log-HC2)	Rotronic AG (Fühler: HygroClip 2 Datenlogger : Log-HC2)	Lauda (ECO RE 630S)	n-Pentadecane	Anton Paar (Pt 100) + Anton Paar (CKT100)	Unbekannt (Platten-Methode)	Dino-Lite	Mitutoyo (Messschieber Form 1A nach DIN 862)

	Nationaler Vergleich von Aräometerkalibrierungen <a href="https://doi.org/10.7795/550.20210614B">https://doi.org/10.7795/550.20210614B</a>	DKD-V 8-1	
		Ausgabe:	03/2021
		Revision:	0
		Seite:	11 / 22

## 6 Kalibrierverfahren

### 6.1 Cuckow-Methode

Für eine Aräometerkalibrierung wird im ersten Arbeitsschritt eine Wägung in Luft durchgeführt. Der dabei ermittelte Wägewert  $W_L$  des Aräometers in Luft wird durch Substitutionswägung mit kalibrierten Gewichtstücken bestimmt. Während der Wägung wird der Luftdruck, die Lufttemperatur und die Luftfeuchte zur Berechnung der Luftdichte  $\rho_{LL}$  nach der CIPM-2007 Gleichung erfasst [5].

Im zweiten Arbeitsschritt erfolgt die hydrostatische Wägung (nach der Cuckow-Methode [1]) in einer temperierten Messflüssigkeit. Hierfür wird das Aräometer soweit in die Messflüssigkeit eingetaucht, dass der zu kalibrierende Prüfpunkt exakt in der Flüssigkeitsebene liegt. In dieser Position wird der Wägewert  $W_F$  in der Messflüssigkeit, sowie die Werte für die Luftdichte  $\rho_{LF}$  und die Messflüssigkeitstemperatur  $t_F$  gemessen. Ist der Dichtebereich des Aräometers kleiner als die verwendete Messflüssigkeit wird auf das Aräometer ein Beschwerungsring aufgelegt.

Vor der hydrostatischen Wägung wird die Dichte  $\rho_F$  mit einem kalibrierten Senkkörper und die Oberflächenspannung  $\gamma_F$  nach der Platten-Methode (DIN 14370 [6]) der jeweiligen Messflüssigkeit bestimmt.

Mit dem am Prüfpunkt ermittelten Stängeldurchmesser  $d$  (siehe Kapitel 6.2 Geometrische Messung) kann die Dichte  $\rho_B$  der Bezugsflüssigkeit, bei der das Aräometer bis zum eingetauchten Prüfpunkt frei schwimmt, mit folgender Gleichung (1) berechnet werden.

$$\rho_B = \rho_{LL} + \frac{W_L \left(1 - \frac{\rho_{LL}}{\rho_{GL}}\right) + \frac{\pi}{g_B} d(t_B)\gamma_B}{W_L \left(1 - \frac{\rho_{LL}}{\rho_{GL}}\right) - W_F \left(1 - \frac{\rho_{LF}}{\rho_{GF}}\right) + \frac{\pi}{g_F} d(t_F)\gamma_F} (\rho_F(t_F)[1 + \alpha_V(t_F - t_B)] - \rho_{LL}) \quad (1)$$

Dabei beschreibt  $\gamma_F$  die Oberflächenspannung der Bezugsflüssigkeit,  $t_B$  die Bezugstemperatur des Aräometers,  $g_B$  und  $g_F$  die Erdbeschleunigung der Bezugsflüssigkeit und der Messflüssigkeit,  $\rho_{GL}$  und  $\rho_{GF}$  die konventionelle Dichte von Gewichtstücken in Luft und in der Flüssigkeit,  $\alpha_V$  den Volumenausdehnungskoeffizienten des Aräometers. Die Gleichung (1) enthält bereits die Temperatur- und die Oberflächenkorrektur. Mögliche Meniskuskorrekturen müssen gesondert berücksichtigt werden (siehe Kap 6.3 Meniskuskorrektur). Die Oberflächenspannung der Bezugsflüssigkeit wird aus den Tabellen der DIN 12791-1 [2] entnommen. Zwischen den Tabellenwerten wird linear interpoliert.

Bei Alkoholometern muss aus der Anzeige  $c_A$  in % vol der dazugehörige Anzeigewert  $\rho_A$  in  $\text{kg/m}^3$  aus den Tabellen der PTB-Anforderung 13.1 [3] berechnet werden. Umgekehrt wird dann die Dichte der Bezugsflüssigkeit  $\rho_B$  in die Anzeige  $c_B$  bestimmt, um die Korrektur  $c_K = c_B - c_A$  zu berechnen.

Die Korrektur der Dichtearäometer berechnet sich aus des Anzeigewertes  $\rho_A$  und der Bezugsdichte  $\rho_B$  nach  $\rho_K = \rho_B - \rho_A$ .

	Nationaler Vergleich von Aräometerkalibrierungen <a href="https://doi.org/10.7795/550.20210614B">https://doi.org/10.7795/550.20210614B</a>	DKD-V 8-1	
		Ausgabe:	04/2021
		Revision:	0
		Seite:	12 / 22

## 6.2 Geometrische Messung

In den Laboratorien erfolgte die geometrische Vermessung der Aräometer-Skala für jeden Prüfpunkt durch Wiederholungsmessungen mit einer digitalen Bügelmessschraube bzw. mit einem digitalen Messschieber. Für weitere Berechnungen wird der mittlere Stängeldurchmesser der Aräometer-Skala verwendet, um das Gesamt-Stängelvolumen zu berechnen.

Hingegen erfolgt in der PTB die geometrische Vermessung [7] der Aräometer-Skala aus den Messungen des Durchmessers  $d_i$  und den Abständen  $l_i$  vom Anfangspunkt der Messung für jeden Skalenstrich  $i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) und den entsprechenden Messwerten  $d_j$  und  $l_j$ , die nach der Drehung des Aräometers um  $90^\circ$  gemessen wurden. Der mittlere Durchmesser  $d_m = (d_i + d_j)/2$  und die mittleren Abstände werden mit  $l_m = (l_i + l_j)/2$  berechnet.

Mit dieser geometrischen Vermessung wird das Volumen des Stängels zwischen den 1. Skalenstrich und dem Strich  $i$ , sowie das Gesamt-Stängelvolumen der Skala berechnet. Das hat den Vorteil, dass mit Hilfe dieser Messergebnisse Korrekturen für alle Teilstriche berechnet werden können.

## 6.3 Meniskuskorrektion

Die Laboratorien, die eine Meniskuskorrektion für die Ableseart „Ablese am oberen Rand des Meniskus“ durchführten, benutzten zum einen die Gleichung nach DIN 12791 Teil 3 bzw. die ISO 64012-1981 Nr.4, die der Gleichung nach DIN 12791-3 entspricht.

Aräometer-Kalibrierungen erfolgen in der Regel mit der Ableseart „In der Ebene des Flüssigkeitsspiegels“. Sobald Aräometer bei undurchsichtigen Flüssigkeiten eingesetzt werden, erfolgt die „Ablese am oberen Rand des Meniskus“ und eine Meniskuskorrektion nach DIN 12791 Teil 3 [4] muss angebracht werden. Diese lässt sich berechnen aus dem Quotienten der Wulsthöhe des Meniskus  $h_w$  und der Empfindlichkeit  $E$  eines Aräometers. Die Wulsthöhe  $h_w$  berechnet sich aus der Oberflächenspannung der Bezugsflüssigkeit, dem Stängeldurchmesser und der Dichte der Bezugsflüssigkeit, siehe Gleichung (2).

$$h_w = \frac{102 \gamma_B}{d \rho_B} \left( \sqrt{1 + \frac{0,02 d^2 \rho_B}{\gamma_B}} - 1 \right) \quad (2)$$

Die Empfindlichkeit  $E$  eines Aräometers entspricht dem Mittelwert über die Skala als Quotient aus der Länge der Skala und dem Gesamtdichtebereich des Aräometers. Bezogen auf den Skalenbereich ist die Empfindlichkeit nicht konstant, sodass Gleichung (3) angewandt wird.

$$E = \frac{4 V_u}{\pi d^2 (\rho_B - 1,2 \text{ kg/m}^3)} \quad (3)$$

Dabei beschreibt  $V_u$  das eingetauchte Volumen des Aräometers, das sich aus dem Volumen des Aräometer-Körpers und dem Volumen des Stängels unterhalb der Flüssigkeitsebene.

## 7 Stabilität der TransfERNormale

Während des nationalen Vergleiches wurden die vier Messobjekte insgesamt zweimal durch die PTB (Arbeitsgruppe 1.13 „Festkörperdichte“) vermessen, und zwar zu Beginn (April 2018) und zum Ende des Vergleiches (April 2019). Der Vergleich der Werte aus beiden Kalibrierungen (Tabellen 5 bis 8) unterscheidet sich um nicht mehr als 0,00005 Skalenteilungswerte voneinander, sodass die Annahme getroffen werden kann, dass die Aräometer sich im Zeitraum des Vergleichs nicht verändert haben. Somit wird in der folgenden Auswertung der arithmetische Mittelwert als Referenzwert festgelegt.

## 8 Auswertung der Messergebnisse

Die Laboratorien wurden aufgefordert, die Messergebnisse der Kalibrierungen für jedes Aräometer sowie für die eingesetzten Messmittel in einem von der PTB zur Verfügung gestellten Formular (siehe Anhang A) darzustellen. Diese ausgefüllten Formulare, sowie die Kalibrierscheine der Aräometer wurden an die PTB zur Auswertung und Veröffentlichung gesandt.

Das Aräometer-Formular enthält neben der Abfrage der Korrekptionsbestimmung des Anzeigewerts eine Vorlage zur Erstellung einer Messunsicherheitsbilanz für den ersten Prüfpunkt des jeweiligen Aräometers, indem die wichtigsten Unsicherheitsbeiträge der Cuckow-Methode vorgegeben wurden. In der Vorlage konnte der Teilnehmer zwei zusätzliche Unsicherheitsbeiträge benennen, die zur Gesamtmessunsicherheit beitragen.

Alle Unsicherheiten wurden als Standardunsicherheiten  $u$  und als erweiterte Unsicherheiten  $U$  mit dem Erweiterungsfaktor  $k = 2$  für eine Überdeckungswahrscheinlichkeit von 95 % angegeben [8].

In den folgenden Tabellen 5 bis 8 sind ermittelten Korrektionen der Aräometer und die erweiterte Messunsicherheit ( $k = 2$ ) aller Teilnehmer und der PTB angegeben.

**Tabelle 5:** Dichte-Aräometer 6832; Korrektion mit Unsicherheit ( $k = 2$ )

a) Ablesung unten mit Bezugstemperatur 20 °C

Labor	Anzeige in g/cm <sup>3</sup>		
	1,980	1,990	2,000
PTB (1)	0,000180 ± 0,000035	0,000305 ± 0,000035	0,000359 ± 0,000035
1	0,00018 ± 0,00008	0,00025 ± 0,00008	0,00034 ± 0,00008
2	0,00014 ± 0,00008	0,00024 ± 0,00008	0,00032 ± 0,00008
3	0,00018 ± 0,00009	0,00024 ± 0,00009	0,00025 ± 0,00009
PTB (2)	0,000152 ± 0,000035	0,000283 ± 0,000035	0,000342 ± 0,000035

b) Ablesung oben mit Bezugstemperatur 15 °C

Labor	Anzeige in g/cm <sup>3</sup>		
	1,980	1,990	2,000
PTB (1)	0,000786 ± 0,000039	0,000915 ± 0,000039	0,000969 ± 0,000039
1			
2	0,00071 ± 0,00008	0,00081 ± 0,00008	0,00090 ± 0,00008
3	0,00077 ± 0,00009	0,00085 ± 0,00009	0,00086 ± 0,00009
PTB (2)	0,000759 ± 0,000039	0,000892 ± 0,000039	0,000952 ± 0,000039

**Tabelle 6:** Dichte-Aräometer 6833; Korrektion mit Unsicherheit ( $k = 2$ )

a) Ablesung unten mit Bezugstemperatur 20 °C

Labor	Anzeige in g/cm <sup>3</sup>		
	0,600	0,610	0,620
PTB (1)	-0,000248 ± 0,000021	-0,000170 ± 0,000021	-0,000033 ± 0,000021
1	-0,00022 ± 0,00004	-0,00013 ± 0,00004	-0,00001 ± 0,00004
2	-0,00023 ± 0,00008	-0,00015 ± 0,00008	-0,00000 ± 0,00008
3	-0,00017 ± 0,00008	-0,00009 ± 0,00008	0,00004 ± 0,00008
PTB (2)	-0,000234 ± 0,000021	-0,000156 ± 0,000021	-0,000019 ± 0,000021

b) Ablesung oben mit Bezugstemperatur 15 °C

Labor	Anzeige in g/cm <sup>3</sup>		
	0,600	0,610	0,620
PTB (1)	0,000149 ± 0,000023	0,000241 ± 0,000023	0,000393 ± 0,000023
1			
2	0,00011 ± 0,00008	0,00022 ± 0,00008	0,00040 ± 0,00008
3	0,00022 ± 0,00008	0,00031 ± 0,00008	0,00046 ± 0,00008
PTB (2)	0,000163 ± 0,000023	0,000255 ± 0,000023	0,000408 ± 0,000023

**Tabelle 7:** Dichte-Aräometer 7113; Korrektion mit Unsicherheit ( $k = 2$ )

a) Ablesung unten mit Bezugstemperatur 20 °C

Labor	Anzeige in g/cm <sup>3</sup>		
	1,100	1,125	1,150
PTB (1)	-0,000448 ± 0,000048	-0,000288 ± 0,000048	-0,000140 ± 0,000048
1	-0,00037 ± 0,00010	-0,00021 ± 0,00010	-0,00006 ± 0,00010
2	-0,0005 ± 0,0002	-0,0003 ± 0,0002	-0,0002 ± 0,0002
3	-0,00020 ± 0,00020	-0,00017 ± 0,00020	-0,00004 ± 0,00020
PTB (2)	-0,000454 ± 0,000048	-0,000295 ± 0,000048	-0,000148 ± 0,000048

**Tabelle 8:** Alkoholometer 7598; Korrektion mit Unsicherheit ( $k = 2$ )

a) Ablesung unten umgerechnet in die Einheit  $\text{g/cm}^3$  mit Bezugstemperatur  $20\text{ }^\circ\text{C}$

Labor	Anzeige in $\text{g/cm}^3$		
	0,97356	0,96810	0,96221
PTB (1)	$-0,000023 \pm 0,000023$	$-0,000014 \pm 0,000023$	$-0,000023 \pm 0,000023$
1	$0,00001 \pm 0,00005$	$0,00001 \pm 0,00005$	$0,00001 \pm 0,00005$
2	$-0,000032 \pm 0,000044$	$-0,000033 \pm 0,000044$	$-0,000025 \pm 0,000044$
3	$-0,000028 \pm 0,000030$	$-0,000002 \pm 0,000030$	$0,000006 \pm 0,000030$
PTB (2)	$-0,000023 \pm 0,000023$	$-0,000017 \pm 0,000023$	$-0,000029 \pm 0,000023$

b) Ablesung unten mit Bezugstemperatur  $20\text{ }^\circ\text{C}$

Labor	Anzeige in % vol		
	20	25	30
PTB (1)	$0,021 \pm 0,020$	$0,013 \pm 0,020$	$0,018 \pm 0,020$
1	$0,004 \pm 0,076$	$0,004 \pm 0,076$	$0,003 \pm 0,076$
2	$0,03 \pm 0,04$	$0,03 \pm 0,04$	$0,02 \pm 0,04$
3	$0,022 \pm 0,030$	$0,002 \pm 0,030$	$-0,006 \pm 0,030$
PTB (2)	$0,021 \pm 0,020$	$0,015 \pm 0,020$	$0,023 \pm 0,020$

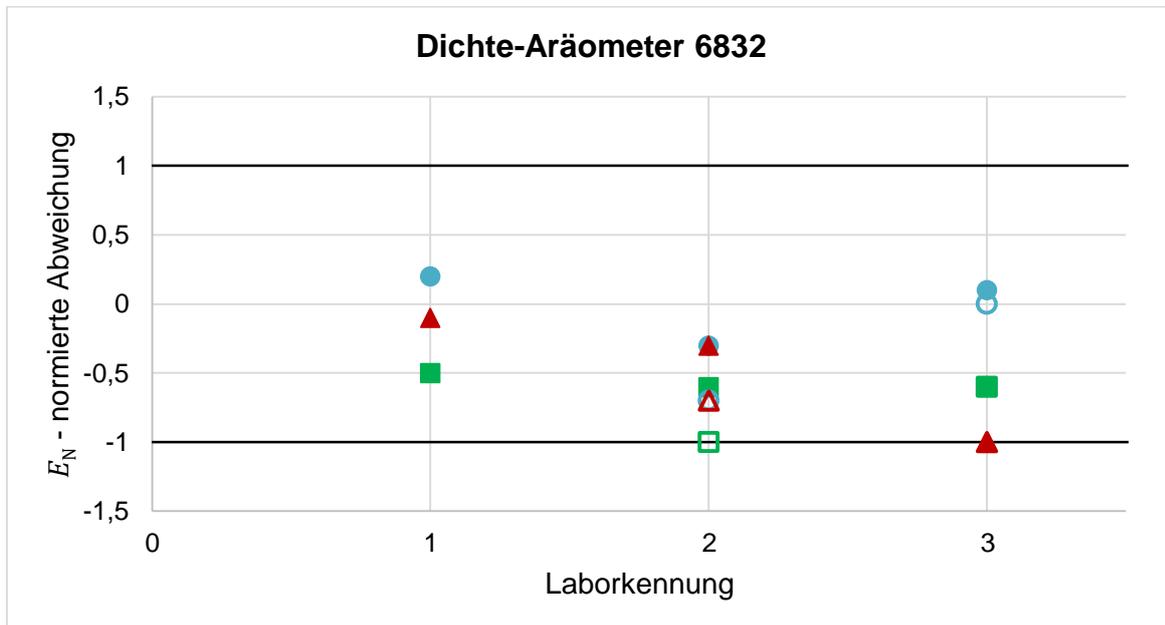
Für den Vergleich der Messergebnisse wurde für jeden Teilnehmer die Übereinstimmung seines Messwertes  $x_{\text{Lab}}$  mit dem jeweilige Referenzwert der PTB  $x_{\text{Ref}}$  unter Berücksichtigung der entsprechenden erweiterten Messunsicherheit  $U_{\text{Lab}}$  und  $U_{\text{Ref}}$  durch die Berechnung der normierten Abweichung  $E_N$  (Gleichung 4) ermittelt [9]. Als Referenzwert der PTB wurde der arithmetische Mittelwert der beiden Messreihen der PTB bestimmt. Da diese Messreihen mit einander korreliert sind, wurde als erweiterte Messunsicherheit des Referenzmesswertes die kleinste Messunsicherheit der PTB verwendet.

$$E_N = \frac{x_{\text{Lab}} - x_{\text{Ref}}}{\sqrt{U_{\text{Lab}}^2 + U_{\text{Ref}}^2}} \quad (4)$$

Für die Bewertung des Kriteriums der Übereinstimmung eines Messergebnisses mit dem Referenzergebnis unter Berücksichtigung der erweiterten Messunsicherheit muss das Kriterium  $|E_N| \leq 1$  erfüllt sein.

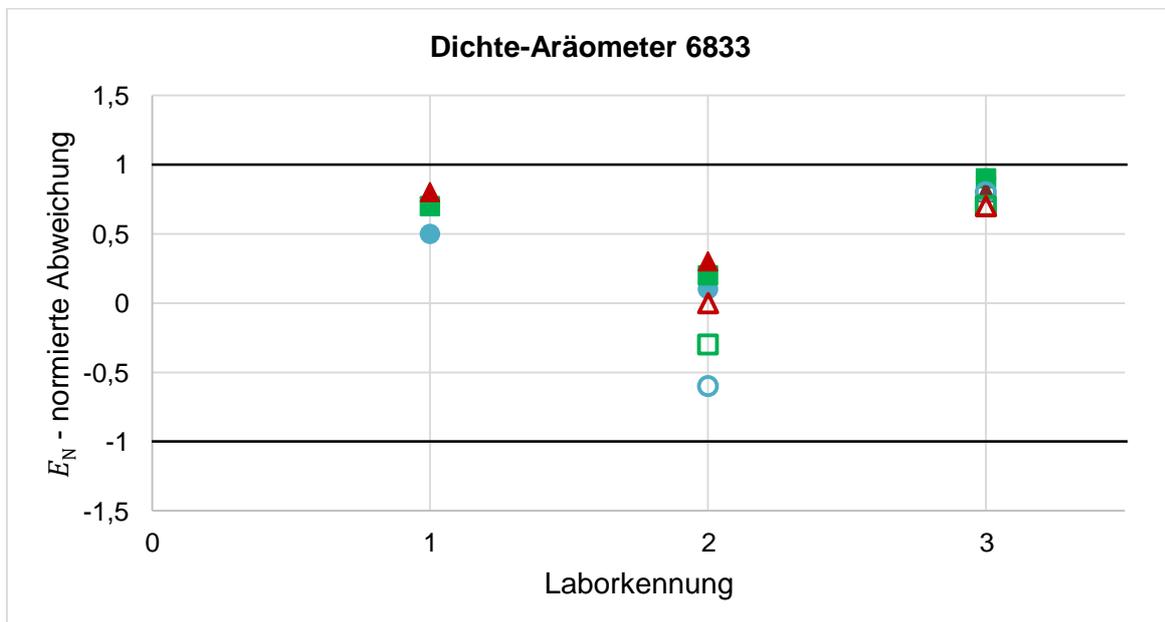
Die Ergebnisse der normierten Abweichung  $E_N$  sind in den Abbildungen 2 bis 5 für die entsprechenden Prüfpunkte der vier zu vergleichenden Aräometern dargestellt. Hierbei kennzeichnen die ausgefüllten Muster die Ableseart „In der Ebene des Flüssigkeitsspiegels“ (Ablesung unten) und die unausgefüllten Muster die Ableseart „Am oberen Rand des Meniskus“ (Ablesung oben). Das Kriterium  $|E_N| \leq 1$  ist durch die obere und untere Begrenzungslinie dargestellt.

Die Anzahl der Messwerte variiert, da nicht alle Laboratorien am Vergleich mit der Ableseart „Am oberen Rand des Meniskus“ (Ablesung oben) teilgenommen haben.



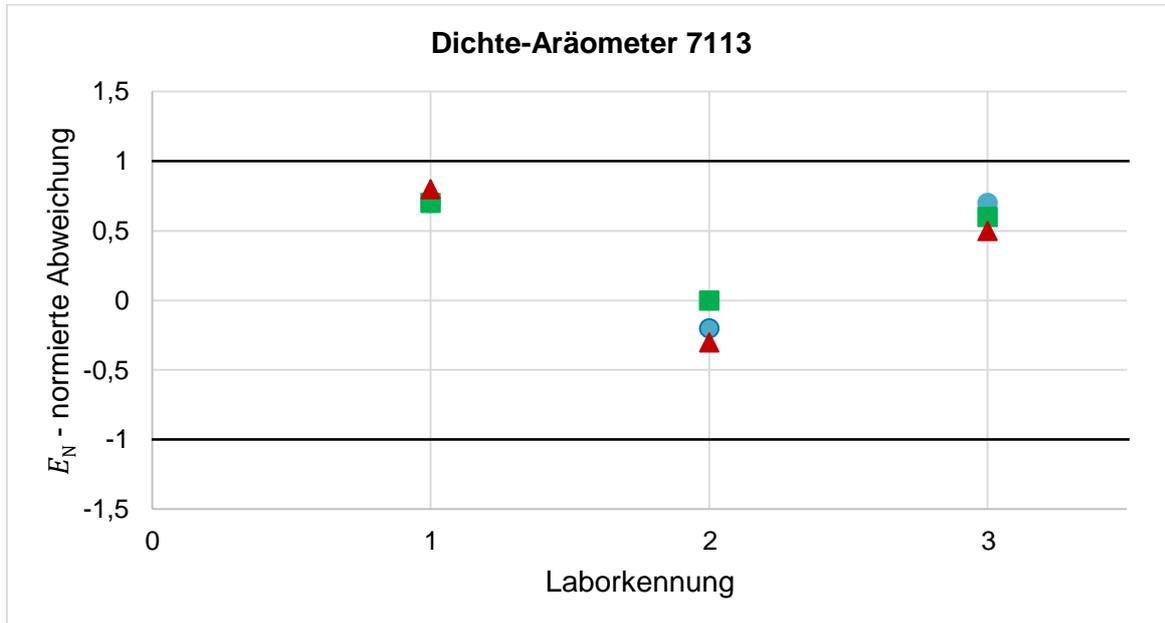
**Abbildung 2:** Dichte-Aräometer 6832

Ablesung unten: 1,980 g/cm<sup>3</sup> (●), 1,990 g/cm<sup>3</sup> (■), 2,000 g/cm<sup>3</sup> (▲);  
Ablesung oben: 1,980 g/cm<sup>3</sup> (○), 1,990 g/cm<sup>3</sup> (□) und 2,000 g/cm<sup>3</sup> (△)



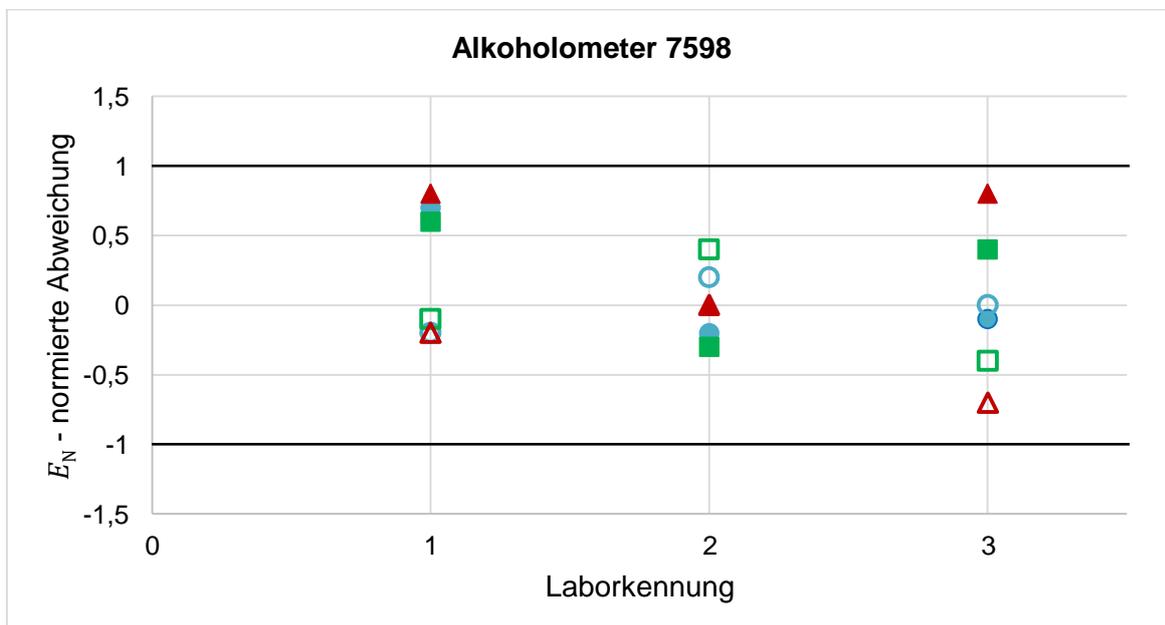
**Abbildung 3:** Dichte-Aräometer 6833

Ablesung unten: 0,600 g/cm<sup>3</sup> (●), 0,610 g/cm<sup>3</sup> (■), 0,620 g/cm<sup>3</sup> (▲);  
Ablesung oben: 0,600 g/cm<sup>3</sup> (○), 0,610 g/cm<sup>3</sup> (□) und 0,620 g/cm<sup>3</sup> (△)



**Abbildung 4:** Dichte-Aräometer 7113

Ablesung unten: 1,100 g/cm<sup>3</sup> (●), 1,125 g/cm<sup>3</sup> (■), 1,150 g/cm<sup>3</sup> (▲)



**Abbildung 5:** Alkoholometer 7598 mit der Ablesung unten

in der Einheit g/cm<sup>3</sup>: 0,97356 g/cm<sup>3</sup> (●), 0,96810 g/cm<sup>3</sup> (■), 0,96221 g/cm<sup>3</sup> (▲);  
in der Einheit % vol: 20 % vol (○), 25 % vol (□) und 30 % vol (△)

	Nationaler Vergleich von Aräometerkalibrierungen <a href="https://doi.org/10.7795/550.20210614B">https://doi.org/10.7795/550.20210614B</a>	DKD-V 8-1	
		Ausgabe:	04/2021
		Revision:	0
		Seite:	18 / 22

## 9 Zusammenfassung und Bewertung

Im Zeitraum April 2018 bis Juni 2019 wurde der nationale Vergleich von Aräometerkalibrierungen im DKD durchgeführt. Teilgenommen haben drei durch die DAkkS akkreditierte Kalibrierlaboratorien. Alle 57 Messergebnisse erfüllen das Qualitätskriterium der Übereinstimmung eines Messergebnisses mit dem Referenzergebnis unter Berücksichtigung der erweiterten Messunsicherheit. Einige Werte erfüllen das Kriterium  $|E_N| \leq 1$  mit einem Wert von 1. In diesen Fällen sind die jeweiligen Kalibrierlaboratorien angehalten den Ursachen nachzugehen.

Der nationale Vergleich diente zum einem der Überprüfung der Messunsicherheit und zum anderen der Kontrolle der mathematischen Modelle, die für die Berücksichtigung der Temperatur-, Oberflächen- und Meniskuskorrekturen angewendet werden. Lediglich ein Laboratorium nahm an dem Vergleich für die Ableseart „Ablese am oberen Rand des Meniskus“ und der daraus resultierenden Meniskuskorrektur nicht teil.

Insgesamt sind die Ergebnisse des Ringvergleichs sehr zufriedenstellend und bestätigen die Kompetenz der Laboratorien im akkreditierten Bereich.

Der Vergleich bestätigt zudem die Rückführbarkeit der Aräometerkalibrierungen der einzelnen Laboratorien auf die nationalen Normale der Dichte durch die Funktion der PTB als Referenzlaboratorium.

Insgesamt verlief der Vergleich zu unserer Zufriedenstellung. Wir bedanken uns bei allen Teilnehmern für die gute Zusammenarbeit.

	Nationaler Vergleich von Aräometerkalibrierungen <a href="https://doi.org/10.7795/550.20210614B">https://doi.org/10.7795/550.20210614B</a>	DKD-V 8-1	
		Ausgabe:	04/2021
		Revision:	0
		Seite:	19 / 22

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] Cuckow, F. W., A new method of high accuracy for the calibration of reference standard hydrometers, J. Soc. Chem. Industry **68** (1949) 44-49
- [2] DIN 12791 Teil 1: Dichte-Aräometer, Allgemeine Anforderungen, Ausgabe Januar 2011
- [3] PTB-Anforderungen 13.1, Dichte- und Gehaltsmessgeräte, Aräometer, Ausgabe Dezember 1990, Deutscher Eichverlag, Braunschweig
- [4] DIN 12791 Teil 3: Dichte-Aräometer, Gebrauch und Prüfung, Ausgabe Januar 1983
- [5] A. Picard, R.S Davis, M. Gläser and K. Fujii, Revised formula for the density of moist air (CIPM-2007), Metrologia, **45** (2):149-155, Feb 2008
- [6] DIN 14370:2004-11, Grenzflächenaktive Stoffe - Bestimmung der Oberflächenspannung, Ausgabe 2004-11
- [7] Wagenbrecht, H., Gorski, W., Kozdon, A.: Ein verbessertes Prüfverfahren für Normalaräometer, PTB-Mitteilungen **95** (1985) 322-326
- [8] „Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement“, Working Group 1 of the Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM/WG 1) JCGM **100**, Sept. 2008  
“Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement “ (ISO, 1995)
- [9] DIN EN ISO/IEC 17043:2010: Konformitätsbewertung – Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen (ISO/IEC 17043:2010)

## Anhang A

Formular eines Aräometers, welches für die Rückmeldung der Messergebnisse verwendet wurde.

Aräometervergleich 2019			
Name des DAkS-Labors			
<b>Tabelle 1: Transport</b>			
Aräometernummer	6833	Aräometernummer: 6833 Dichtebereich: 0,600 g/cm <sup>3</sup> bis 0,620 g/cm <sup>3</sup> Bezugstemperatur: 20 °C Skalenwert: 0,0002 g/cm <sup>3</sup> Hersteller: GECO	
Ankunft des Aräometers			
Zustand der Verpackung			
Zustand der Aräometer			
Versanddatum			
Verantwortlicher für Versand			
<b>Tabelle 2: Messung</b>			
Messung	Beginn	Ende	
Luftwägung des Aräometers			
Hydrostatische Wägung des Aräometers			
Ableseart	In der Ebene des Flüssigkeitsspiegels (unten)		
Bezugstemperatur	20 °C		
Auswerte-Methode			
<b>Tabelle 3: Luftwägung</b>			
	g		
Substitutionsgewichte			
Mittelwert der Luftwägung des Aräometers			
Standardmessunsicherheit			
Umgebungsbedingungen während der Messung			
	Messwert	Einheit	Bemerkungen
Luftdichte		g/cm <sup>3</sup>	
Lufttemperatur		°C	
Luftdruck		kPa	
relative Luftfeuchte		%	
CO <sub>2</sub> -Gehalt (angenommen)		%	

Tabelle 4: hydrostatische Wägung					
Mittelwert des Zusatzgewichtes	g	Bemerkungen			
Standardmessunsicherheit					
Prüfpunkt: <b>0,600 g/cm<sup>3</sup></b>	Wägewert Aräometer g	Eigenschaften der Messflüssigkeit			Stängel- durchmesser
Messwert:		Temperatur °C	Dichte g/cm <sup>3</sup>	flächenspan- nN/m	mm
Standardmessunsicherheit					
Prüfpunkt: <b>0,610 g/cm<sup>3</sup></b>	Wägewert Aräometer g	Eigenschaften der Messflüssigkeit			Stängel- durchmesser
Messwert:		Temperatur °C	Dichte g/cm <sup>3</sup>	flächenspan- nN/m	mm
Standardmessunsicherheit					
Prüfpunkt: <b>0,620 g/cm<sup>3</sup></b>	Wägewert Aräometer g	Eigenschaften der Messflüssigkeit			Stängel- durchmesser
Messwert:		Temperatur °C	Dichte g/cm <sup>3</sup>	flächenspan- nN/m	mm
Standardmessunsicherheit					
Umgebungsbedingungen während der Messung					
	Messwert	Einheit	Bemerkungen		
Luftdichte		g/cm <sup>3</sup>			
Lufttemperatur		°C			
Luftdruck		kPa			
relative Luftfeuchte		%			
CO <sub>2</sub> -Gehalt (angenommen)		%			

Tabelle 5: Messergebnisse			
Prüfpunkt	Korrektion für Bezugstemperatur t=20°C	Bezugs - flächenspannung	
g/cm <sup>3</sup>	g/cm <sup>3</sup>	mN/m	
0,600			
0,610			
0,620			

Tabelle 6: Unsicherheitsberechnung der Aräometerberechnung							
Messunsicherheits-Budget							
Größe	Wert oder Mittelwert	Einheit	Standardmess- unsicherheit	Einheit	Verteilung	Sensitivitäts- koeffizient	Unsicherheitsbeitrag der Dichte (kg/m <sup>3</sup> )
Wägewert - Luftwägung		kg		kg			
hydrostatische Wägewert am Prüfpunkt 1		kg		kg			
Zusatzgewicht		kg		kg			
Ausdehnungskoeffizient Aräometerglas	2,5E-05	1/K	1,2E-06	1/K			
Stängeldurchmesser		m		m			
Luftdichte		kg/m <sup>3</sup>		kg/m <sup>3</sup>			
Flüssigkeitsdichte am Prüfpunkt 1		kg/m <sup>3</sup>		kg/m <sup>3</sup>			
Flüssigkeitstemperatur		°C		°C			
Ausdehnungskoeffizient Messflüssigkeit		kg/(m <sup>3</sup> K)		kg/(m <sup>3</sup> K)			
Kompressibilität der Messflüssigkeit		Pa <sup>-1</sup>		Pa <sup>-1</sup>			
Oberflächenspannung		N/m		N/m			
Fallbeschleunigung		m/s <sup>2</sup>		m/s <sup>2</sup>			
Ablesefehler		m		m			
		g		g			
		g		g			
Korrektion für Prüfpunkt 1 $\rho_k$		kg/m <sup>3</sup>				$u(\rho_k) k=1$	
Korrektion für Prüfpunkt 1 $\rho_k$		kg/m <sup>3</sup>				$u(\rho_k) k=2$	



Herausgeber:

**Physikalisch-Technische Bundesanstalt**  
Deutscher Kalibrierdienst  
Bundesallee 100  
38116 Braunschweig

[www.dkd.eu](http://www.dkd.eu)  
[www.ptb.de](http://www.ptb.de)