

Flüssigkeits-Dichtemessung

Übersichtsartikel

Prof. Dr. G. Hradetzky (Hochschule Merseburg)

Prof. Dr. K.-D. Sommer (Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig)

Januar 2002, überarbeitete Fassung von /27/ (1994)

Inhalt

1. Inhalt
2. Aräometer
3. Pyknometer
4. Auftriebswägung
5. Schwinger-Dichtemessgeräte
 - 5.1. Grundlagen
 - 5.1.1. Zum Linearitätsproblem
 - 5.1.2. Zum Temperatureinfluss
 - 5.1.3. Zum Viskositätseinfluss
 - 5.1.4. Sonstige Messprobleme
 - 5.2. Labormessgeräte
 - 5.3. Betriebsmessgeräte
6. Sonstige Messprinzipien in der Prozessmesstechnik
7. Eichung, Kalibrierung
8. Literatur

1. Einleitung

Flüssigkeitsdichtemessungen werden zur Kontrolle von Konzentrationen von Mehrstoffgemischen, zur Charakterisierung von Produktqualitäten und Stoffeigenschaften sowie - in Verbindung mit Volumenmessgeräten - zur zustandsabhängigen Volumenumwertung und Massenstrombestimmung durchgeführt. Hauptanwendungsgebiete sind die Mineralölförderung und -verarbeitung, die Spirituosen- und die Getränkeherstellung, die chemische Industrie sowie die Material-, Rohstoff- und verfahrenstechnische Forschung.

Die Mehrzahl aller Flüssigkeitsdichtemessungen erfolgt im Dichtebereich von $(600 \dots 2000) \text{ kg m}^{-3}$, im Temperaturbereich $(0 \dots 250)^\circ\text{C}$ und im Druckbereich bis 10 MPa, wobei der Schwerpunkt auf Messungen bei 20°C und atmosphärischem Druck liegt. Abhängig von Anwendungsgebiet und -bereich werden Fehlergrenzen oder maximale Messunsicherheiten von $(0,1 \dots 10) \text{ kg m}^{-3}$ gefordert.

Die gegenwärtig (2002) am häufigsten eingesetzten Messgerätearten sind die klassischen Aräometer und Pyknometer, die hydrostatischen Waagen (Auftriebswägung), welche in Form von Zusatzbaugruppen ("Dichtesets") zu modernen, elektrisch kompensierten Waagen die alten Mohr-Westphalschen Waagen nahezu vollständig verdrängt haben, sowie - als wichtigste neuere Entwicklung - die Dichtemessgeräte nach dem Schwingerprinzip. Schwinger-Dichtemessgeräte erlauben aufgrund ihres Prinzips einen prozessintegrierten Einsatz und einen rechnergestützten Betrieb im Labor. Sie zeichnen sich durch eine hohe Auflösung, eine gute Wiederholbarkeit und Messdynamik sowie einen hohen Bedienungskomfort aus und werden daher insbesondere zur kontinuierlichen Prozessdichtemessung und für schnelle Routine-messungen bei größeren Probenzahlen in Laboratorien angewendet.

Sie ersetzen trotz ihrer wesentlich höheren Anschaffungskosten in weiter steigendem Maße vor allem die in ihrer Anwendung umständlicheren Pyknometer. Die in weitaus größter Stückzahl produzierten und eingesetzten Dichtemessgeräte sind jedoch nach wie vor die Aräometer, die bei geringen Anschaffungskosten eine hohe Messgenauigkeit ermöglichen. Europaweit dürften einige Hunderttausend pro Jahr hergestellt werden. Den Schwerpunkt der folgenden Übersicht bilden Laborgeräte; für Prozessmessgeräte wird die Vielfalt der genutzten Messprinzipien und Ausführungsvarianten an Beispielen demonstriert.

2. Aräometer

Aräometer, die ursprünglich als Senkwaagen und Skalenaräometer bezeichnet wurden, sind Schwimmkörper aus Glas (Abb. 1), die beim Messvorgang jeweils soweit in die Flüssigkeit einsinken, bis die Auftriebskräfte dem Aräometergewicht das Gleichgewicht halten.

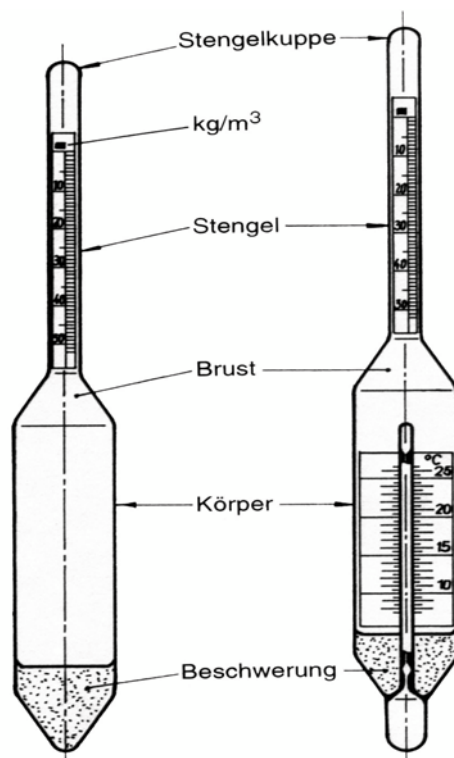


Abb.1. Aufbau von Aräometern:
 Aräometer ohne Thermometer (links)
 Aräometer mit Thermometer (rechts)

Die Eintauchtiefe, die an der im Stängel befindlichen Skale ablesbar ist, ist ein Maß für die Dichte der Flüssigkeit.

Die typische Aräometerbauart mit großem, unten zusätzlich beschwertem Körpervolumen und schlankem Stängel gewährleistet ein stabiles senkrecht Schwimmen (tiefer Schwerpunkt), eine hohe Dichteempfindlichkeit (großes Körpervolumen) sowie eine geringe Oberflächenspannungs- und Luftdichtequerempfindlichkeit (kleiner Stängelumfang und klei-

nes Stängelvolumen). Der Gleichgewichtszustand des schwimmenden Aräometers wird durch die sogenannte Aräometergrundgleichung beschrieben /1/:

$$W_a(1 - \rho_a \rho_{wt}) + \gamma \pi d_s g^{-1} = (V_0 + l \pi d_s^2 0,25)(\rho_l - \rho_a) \quad (1)$$

mit

V_0	-	Volumen des Aräometers bis zum unteren Skalenteilstrich
W_a	-	Wägewert des Aräometers in Luft
d_s	-	Stängeldurchmesser
g	-	Fallbeschleunigung
l	-	Abstand des Flüssigkeitsniveaus vom unteren Skalenteilstrich
γ	-	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
ρ_a	-	Luftdichte
ρ_l	-	Flüssigkeitsdichte
ρ_{wt}	-	Wägestückdichte

Anstelle einer Dichteanzeige können Aräometer für Gehalts- und Konzentrationsmessungen von Zweistoffgemischen auch Skalen mit entsprechenden Angaben besitzen /2/. Darüber hinaus werden Aräometer für zahlreiche spezielle Anwendungen hergestellt, z. B. Alkoholometer /3/, Saccharimeter, Säure- und Laugenaräometer, Milch- und Buttermilch-aräometer, Bier- und Bierwürzaräometer, Urinprüfer, Bodenproben-Aräometer, Flüssiggas-Aräometer /4/. Aräometer sind überwiegend für eine Ablesung in Höhe des ebenen Flüssigkeitsspiegels justiert; Aräometer für undurchsichtige Flüssigkeiten, z. B. Mineralöle, sind dagegen für "Ablesung oben", d. h. für eine Ablesung der Skale am oberen Flüssigkeitsrand justiert.

Es werden Messunsicherheiten von $0,1 \text{ kg m}^{-3}$ bis 5 kg m^{-3} im Messbereich (600...2000) kg m^{-3} erreicht, mit speziellen Normalaräometern sind Flüssigkeitsdichtemessungen mit einer Unsicherheit $0,02 \text{ kg m}^{-3}$ möglich. Die wichtigsten Bezugstemperaturen in der Aräometrie sind 15 °C und 20 °C . Flüssiggasaräometer (Messbereich (500...650) kg m^{-3}), die in Druckbehältern angewendet werden, besitzen eine Druckfestigkeit bis 15 bar /4/.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die wichtigsten Bauserien von Dichtearäometern gemäß DIN 12 791, Teile 1 und 2 /5/.

Mit der Aräometergrundgleichung (1) lässt sich zeigen, dass die Oberflächenspannung γ der Flüssigkeit die Anzeige über die Ausbildung einer – in der Masse ihr proportionalen - kapillaren Wulst beeinflussen kann. Daher sind Aräometer immer für bestimmte Gebrauchsflüssigkeiten, Oberflächenspannungen oder Oberflächenspannungsklassen justiert.

Jede Bauserie soll den Dichtebereich von 600 kg m^{-3} bis 200 kg m^{-3} überdecken, die Serien L 50 Sp, M 50 Sp und S 50 Sp den Bereich 600 kg m^{-3} bis 1100 kg m^{-3} . Bezugstemperaturen sind 20 °C und 15 °C .

Tabelle 1: Aräometerbauserien nach DIN 12 791

Baureihe	Messspannen der Einzelaräometer kg m ⁻³	Skalenteilung kg m ⁻³	Skalenlänge mm	Fehlergrenzen kg m ⁻³	Thermometer °C
L 20	20	0,2	105	± 0,2	--
L 50	50	0,5	125	± 0,5	--
M 50	50	1	70	± 1	--
M 100	100	2	85	± 2	--
S 50	50	1	50	± 2	--
L 20 Th	20	0,2	105	± 0,2	0 - 25
L 50 Th	50	0,5	120	± 0,5	0 - 30
M 50 Th	50	1	80	± 1	0 - 30
M 100 Th	100	2	90	± 2	0 - 30
S 50 Th	50	1	50	± 1	0 - 30
L 50 Sp	50	0,5	125	± 0,3	
M 50 Sp	50	1	70	± 0,6	
S 50 Sp	50	1	50	± 1	

Die Oberflächenspannungsklasse L (Low) nach DIN 12 791, Teil 1 umfasst den Oberflächenspannungsbereich von 15 mN m⁻¹ bis 35 mN m⁻¹, die Klasse M (Medium) den Bereich von 35 mN m⁻¹ bis etwa 60 mN m⁻¹ und die Klasse H (High) den darüber liegenden Bereich. Wird ein Aräometer in einer anderen Flüssigkeit angewendet, als in der, für die es justiert ist, ist eine Korrektur gemäß der Formel

$$K = \pi d_s (\gamma_1 - \gamma_2) \rho_l W_a^{-1} g^{-1} \quad (2)$$

anzubringen; K kann Werte bis 2,5 kg m⁻³ annehmen. Tabellierte Werte für diese sogenannte Meniskuskorrektur sowie weitere Hinweise für den Gebrauch und die Prüfung von Aräometern können der Norm DIN 12 791, Teil 3 /6/ entnommen werden.

Aräometer sind einfach in ihrer Anwendung, erreichen relativ geringe Messunsicherheiten und sind mit Stückpreisen zwischen 5 € und 75 € (abhängig von Messbereich und Fehlergrenze) ausgesprochen preiswert. Eine Aufstellung von Aräometerherstellern findet sich in Tabelle 2.

Tabelle 2: Aräometerhersteller

Ateliers alla, Brand, Brannan, Fritz, Gering, Greiner, Hecht, Keiner, Kuebler, Poulten, Remdt, Schneider, Widder, Zeal

3. Pyknometer

Pyknometer wurden ursprünglich als Dichtefläschchen bezeichnet. Es sind Wägegefäße aus Glas mit einem sehr genau und reproduzierbar bestimmbar Innenvolumen. Diese Eigenschaft wird vor allem durch eine geeignete, definierbare Maßraumbegrenzung erreicht. Bei der pyknometrischen Dichtebestimmung wird zunächst das leere und anschließend das mit Flüssigkeit gefüllte Pyknometer gewogen. Die Flüssigkeitsdichte berechnet sich dann zu

$$\rho_l = (W_{pl} - W_{pa}) V_p^{-1} (1 + \alpha_v \Delta t)^{-1} (1 - \rho_a \rho_{wt}^{-1}) + \rho_a \quad (3)$$

mit

- V_p - Innenvolumen des Pyknometers
- W_{pa} - Wägewert des leeren Pyknometers
- W_{pl} - Wägewert des mit Flüssigkeit gefüllten Pyknometers
- Δt - Differenz zwischen "Einstell"- und Bezugstemperatur
- α_v - Volumenausdehnungskoeffizient des Pyknometerglases
- ρ_a - Luftdichte
- ρ_l - Flüssigkeitsdichte
- ρ_{wt} - Wägestückdichte

Ein wesentlicher Vorteil von Pyknometern ist ihre Einsetzbarkeit in einem weiten Temperatur- und Druckbereich ((0...200) °C, (0...100) bar). Dazu wird die Flüssigkeitsfüllung bei der Messtemperatur und dem Messdruck auf die Maßraumbegrenzung "eingestellt" und das gefüllte Pyknometer bei Bezugsbedingungen (20 °C, atmosphärischer Druck) gewogen. Je nach Anwendungsfall und geforderter Genauigkeit sind verschiedene Pyknometerbauarten zu verwenden. Abb. 2 und 3 zeigen die wichtigsten von ihnen.

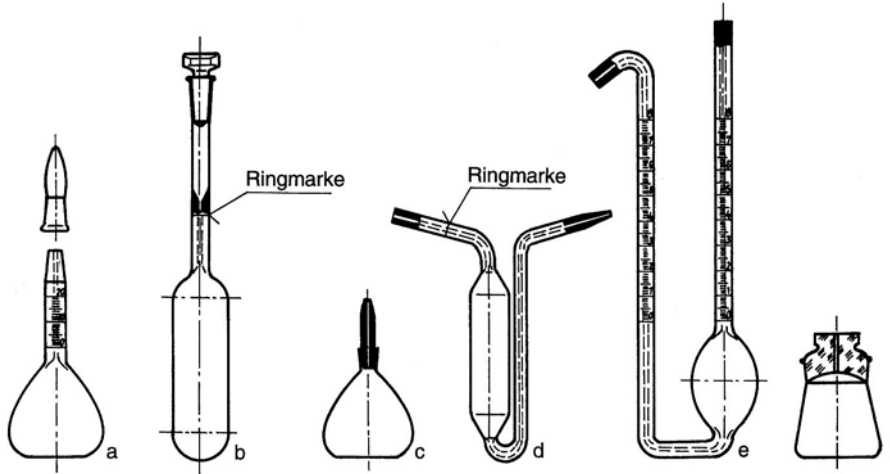


Abb.2. Bauarten von Pyknometern

- a) nach Reischauer, b) nach Bingham, c) nach Gay-Lussac,
- d) nach Sprengel, e) nach Lipkin, f) nach Hubbard

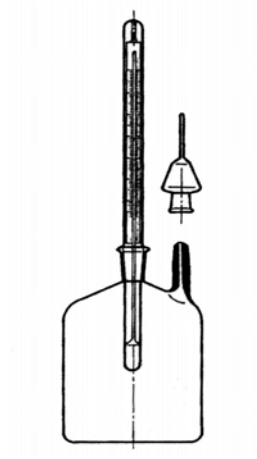


Abb.3. Pycnometer nach Jaulmes

Die genauesten Messungen von niedrigviskosen Flüssigkeiten mit nicht zu hohen Dampfdrücken lassen sich mit Pycnometern nach Gay-Lussac /7/ (Abb. 4) durchführen.



Abb.4. Ausführungsformen von Pycnometern nach Gay-Lussac.

Rechts: 25 ml Nennvolumen, Mitte: 50 ml Nennvolumen, Links: Pycnometer- Normal der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt aus Kieselglas mit 50 ml Nennvolumen (Foto: PTB).

Pycnometer mit skalierten Ausdehnungskapillaren nach Reischauer /8/ sind vorzugsweise für die Bestimmung von Dichte-Temperatur-Abhängigkeiten geeignet.

Das Pyknometer nach Sprengel /9/ lässt sich einfach durch Einsaugen der Flüssigkeit füllen; es hat zwei Maßraumbegrenzungen (Ringmarke und Ende des Kapillarschenkels) und ist nur für Flüssigkeiten mit Viskositäten unter 30 mPa s geeignet. Das Pyknometer nach Lipkin /10/ füllt sich selbständig durch Kapillar- und Heberwirkung, wenn die abgewinkelte Kapillare in ein Gefäß mit der Flüssigkeit getaucht wird /11/. Die Pyknometerbauart nach Hubbard /12/ ist neben der Festkörperdichtebestimmung vor allem zur Bestimmung der Dichte von zähen Flüssigkeiten, insbesondere von Farben, Lacken und Bitumen anwendbar. Das Bingham'sche Pyknometer /13/ wurde speziell für die genaue Dichtebestimmung reiner Flüssigkeiten mit höheren Dampfdrücken entwickelt.

Vorzugsweise zur Dichtebestimmung von Ethanol-Wasser-Mischungen ist das Pyknometer mit Thermometer von Jaulmes /14/ vorgesehen (Abb. 3). Fehlerquellen bei der pyknometrischen Dichtemessung resultieren vor allem aus einer möglichen Flüssigkeitsverdunstung zwischen Einstell- und Wägezeitpunkt, aus der Masse von Flüssigkeitsresten auf der Außenoberfläche oder im Ringspalt der Schliffverbindungen sowie aus möglichen Luftbläschen in der Flüssigkeit.

Je nach Pyknometerbauart, Flüssigkeitseigenschaften, Messtemperatur und -druck lassen sich Messunsicherheiten von $0,02 \text{ kg m}^{-3}$ bis $0,5 \text{ kg m}^{-3}$ erreichen. Eine Messbereichsbegrenzung existiert prinzipiell nicht.

Innerhalb einer Baureihe unterscheiden sich die Pyknometer vor allem nach den Volumina und der Fertigungsabweichung vom Nennvolumen. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die genormten Pyknometerreihen.

Ein Nachteil der Pyknometrie, der zu ihrer allmählichen Ablösung durch Schwinger-Dichtemessgeräte führt, ist das etwas komplizierte Verfahren aus Pyknometerleerwägung, Temperierung, Flüssigkeitseinstellung, Abtrocknung und Flüssigkeitswägung sowie anschließender rechnerischer Auswertung, das einen erheblichen Zeitaufwand und einige Erfahrung erfordert. Dem stehen allerdings der breite Anwendungsbereich und vor allem der fundamentale Charakter dieser Methode positiv gegenüber.

Pyknometer haben, abhängig von der Bauart und der Fertigungstoleranz ihrer Volumina, Stückpreise von 10 € bis 100 €. Eine Aufstellung von Pyknometerherstellern gibt Tabelle 4.

Tabelle 3: Pyknometerbaureihen

Bauart	Nenn-Volumen cm ³	Thermo- meter	Hauptanwendung	Eichfehlergr. Klasse A /16/ mm ³
Gay-Lussac /7/	10 25 50	ohne	Dichte nichtflüchtiger Flüssigkeiten mit nicht zu hoher Viskosität (sehr genau)	4 6 8
Lipkin /10/	1 2 5 10	ohne	Dichte von Flüssigkeiten mit Viskositäten unter 30 mPa s und Dampfdrücken bis 0,8 bar	2 3 3 4
Sprengel /9/	5 10 25	ohne	Dichte von Flüssigkeiten mit Viskositäten unter 30 mPa s und Dampfdrücken bis 0,8 bar	3 4 6
Reischauer /8/	25 50	ohne	Dichte von Flüssigkeiten mit Viskositäten unter 100 mPa s und Dampfdrücken bis 1 bar bei 90°C	6 8
Hubbard /12/	25	ohne	Dichte von zähen Flüssigkeiten	6
Bingham /13/	25	ohne	Dichte von reinen Flüssigkeiten mit Viskosität unter 100 mPa s sowie höheren Dampfdrücken und Temperaturen	6
Jaulmes /14/	100	(10-30)°C Sktwert: 0,1 K	Dichte von Ethanol-Wasser-Mischungen	10
DIN 12 809 /18/	10 25 50	(10-35)°C Sktwert: 0,2 K	Dichte von Flüssigkeiten mit nicht zu hoher Viskosität	4 6 8

Tabelle 4: Pyknometerhersteller

Brand, Ehle, Fitzgerald (Druckpyknometer), Graf, Hecht, Ilmenauer Glaswerke, Jones

4. Auftriebswägung

Bei Vorhandensein einer modernen Labor-Präzisionswaage kann die Präzisions-Dichtebestimmung an Flüssigkeiten nach dem Auftriebsprinzip eine preiswerte Alternative sein - vorausgesetzt, es steht ein Probenvolumen von mindestens 30 cm³ zur Verfügung. Einige Waagenhersteller bieten zu diesem Zweck als Zubehör ein "Dichteset" an, das aus einem Präzisions-Senkkörper (Glas, Volumen $V = 10 \text{ cm}^3$) sowie aus einer zum Waagentyp passenden Halterung besteht (Tab. 5a, Abb. 5). (Mit diesem Zubehör ist auch die Bestimmung von Festkörper-Dichten möglich; dabei wird der Auftrieb des Festkörpers in einer Flüssigkeit bekannter Dichte gemessen.)

Die Flüssigkeits-Dichtebestimmung nach diesem Prinzip ist auch im eichpflichtigen Verkehr zugelassen.

Die Durchführung der Messung ist denkbar einfach: Nach dem Austarieren der Waage mit angehängtem Senkkörper wird soviel Messflüssigkeit in das Probenglas dosiert, dass der Senkkörper reichlich bedeckt ist. Der danach an der Waage abzulesende (negative) Messwert entspricht dem Auftrieb, den der Senkkörper in der Flüssigkeit erfährt. Die Dichte wird vereinfacht als Quotient von Auftrieb und Senkkörpervolumen berechnet.

Eine GLP-konforme Auswertung ist bei Anschluss eines Druckers und Anwendung von lieferbaren internen oder externen Programmen möglich.

Die exakte Proben temperierung nach dieser Methode ist problematisch, besonders für Temperaturen fern der Raumtemperatur.

Das Auftriebsverfahren mit Senkkörper ist auch für die Prozessmesstechnik anwendbar (Tabelle 5b).

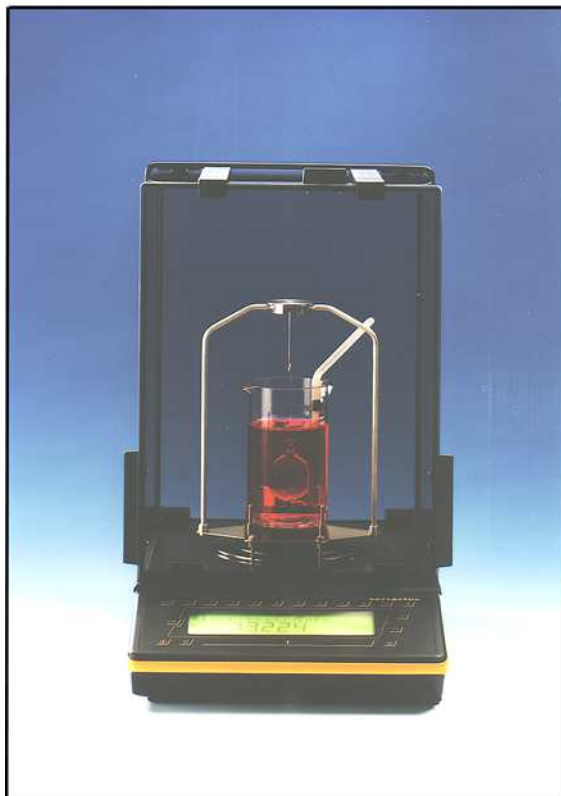


Abb.5. Dichteset für Auftriebswägung (Sartorius)

Tabelle 5a: Laborgeräte für die Auftriebswägung

Firma	Dichteset
Sartorius AG	YDK 01 YDK 01-0D *)
Mettler-Toledo GmbH	Halterung ME-210250 (für AT-Waagen) Halterung ME-33360 (für AE/AM/PM-Waagen) Senkkörper ME-210260 *)
L. Schneider	- Zusatz-Einrichtung für hydrostatische Wägungen (zu oberhalbiger elektr. Präzisionswaage) - Dichtewaage nach Westphal - Senkkörper (1...10) cm ³ , auch mit integriertem Thermometer

*) für eichpflichtige Messung zugelassen

Tabelle 5b: Die Auftriebswägung in der Prozessmesstechnik

Firma: Halstrup/Schöner	
Typ	DM 85/86/87
Tauchkörper:	Edelstahl
Waage:	Bestandteil der Messzelle, elektrisch
Messkammervolumen/cm ⁻³ :	100/150
rel. Messunsicherheit:	0,5% vom Messwert
Messbereich/kg m ⁻³ :	einstellbar zwischen 750...1350
T-Bereich/°C:	10...50
max. Druck p/bar:	10
max. Durchfluss/l h ⁻¹ :	15

5. Schwinger-Dichtemessgeräte

5.1. Grundlagen

Die Eigenfrequenz eines mechanischen Biegeschwingers ist u. a. von der schwingenden Masse abhängig. Wird ein solcher Schwinger als U-Rohr ausgeführt, dessen offene Enden fest eingespannt sind, so ist seine Masse - und damit seine Eigenfrequenz - von der Dichte des eingefüllten Mediums abhängig, da das Innenvolumen des schwingenden Teils des U-Rohrs konstant ist. Schwinger-Dichtemessgeräte messen also primär eine Masse. Zur Verwirklichung dieses Messprinzips ist der Biegeschwinger zu ungedämpfter Schwingung (bei möglichst geringer Amplitude) zu veranlassen. Diese "Entdämpfung" kann z. B. auf elektromagnetischem Weg realisiert werden; Abb. 6 zeigt das Prinzip (vgl./19/).

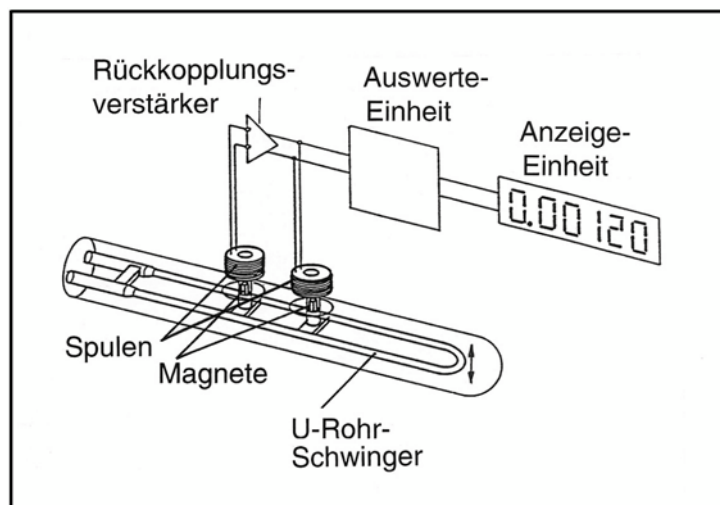


Abb.6. Prinzip der Schwinger-Dichtemessgeräte

Die mechanische Schwingung ist damit in eine Wechselspannung gleicher Frequenz umgewandelt, die in der Größenordnung von 100 Hz liegt. Die Periodendauer τ ist mit hoher Auflösung messbar; sie steht in einfacher Weise mit der Dichte ρ des im Schwinger befindlichen Mediums in Zusammenhang:

$$\rho = (\tau^2 - B) / A \quad (4)$$

A und B sind Gerätekonstanten des jeweiligen Schwingers. Ihre Werte sind mittels Kalibriermessungen an zwei Substanzen mit exakt bekannter Dichte ρ_1 und ρ_2 bestimmbar. Moderne Geräte mit integrierter digitaler Recheneinheit berechnen nach der Ausführung der beiden Kalibriermessungen, bei denen häufig Luft und Wasser verwendet werden, die Konstanten A und B und speichern sie für einen gewünschten Zeitraum. Danach können derartige Geräte nach Gl.(4) Dichtewerte beliebiger Flüssigkeiten nach Erfassung der entsprechenden Periodendauer τ berechnen und digital anzeigen.

Bei Geräten ohne Recheneinheit, die lediglich die Periodendauer τ anzeigen, kann die Dichte ρ problemlos mit Hilfe eines Taschenrechners nach der Beziehung

$$\rho = (\rho_2 - \rho_1) \left(\frac{\tau^2 - \tau_1^2}{\tau_2^2 - \tau_1^2} \right) + \rho_1 \quad (5)$$

ermittelt werden, die aus Gl.(4) ableitbar ist. Die Wertepaare ρ_1, τ_1 und ρ_2, τ_2 sind wieder durch zwei vorausgehende Kalibriermessungen zu ermitteln.

Die sehr hohe Auflösung moderner Geräte für den Laboreinsatz, die bis zur Größenordnung $0,001 \text{ kg m}^{-3}$ gehen kann, darf nicht darüber hinwegtäuschen, dass es sich um Relativmessungen handelt, deren Richtigkeit von der Gültigkeit der Linearitätsbeziehung Gl.(4) sowie von der Genauigkeit der Referenzdichten ρ_1 und ρ_2 abhängt.

Mit steigender Dichteauflösung steigen die Anforderungen an die Temperaturmessung am Schwinger stark an; zu einem Präzisionsdichtemessgerät gehört also notwendigerweise ein Präzisionstemperaturmessgerät. Bei der Einschätzung der Messergebnisse ist ferner zu beachten, dass die Schwingerfrequenz nicht unabhängig von der Viskosität der Messflüssigkeit ist.

Prinzipiell sind Schwinger-Dichtemessgeräte als eichfähig anerkannt. Aufgrund der gezeigten sehr komplexen Einflüsse auf das Messergebnis sind bisher nur Geräte mit einer Eichfehlergrenze von 1 kg m^{-3} zugelassen /20/.

In den folgenden Abschnitten werden das Linearitätsproblem sowie die Einflüsse von Temperatur und Viskosität ausführlicher diskutiert. Details, insbesondere zum Viskositätseffekt, sind in /22/ angegeben.

Während sich für Laborgeräte nach dem Schwingerprinzip die Schwingerausführung als substanzgefülltes U-Rohr durchgesetzt hat, werden im Bereich der Prozessmesstechnik die verschiedensten Gestaltungen von Schwingelementen angeboten. Neben substanzgefüllten Schwingern existieren auch solche, die in die Messflüssigkeit tauchen.

5.1.1. Zum Linearitätsproblem

Die ideale Schwingergleichung Gl.(4) ist für reale Biegeschwinger nur innerhalb eines bestimmten Dichtebereichs gültig. Neuere Untersuchungen /23/ geben für eine Messabweichung $\Delta\rho < 0,01 \text{ kg m}^{-3}$ einen Linearitätsbereich von $(690 \dots 1575) \text{ kg m}^{-3}$ an. Die übliche - weil sehr bequeme - Kalibrierung mit Luft und Wasser setzt dagegen einen breiteren Linearitätsbereich voraus und kann infolgedessen zu systematischen Fehlern führen. Als Beispiel geben Ashcroft et al. /21/ eine Messabweichung von $\Delta\rho \square = 0,07 \text{ kg m}^{-3}$ für die Bestimmung der Toluoldichte bei Verwendung der Luft/Wasser-Kalibrierung an. Bei Absolutmessungen, bei denen die 2. oder 3. Dezimale der Dichte von Interesse ist, sollten daher Kalibrierflüssigkeiten verwendet werden, deren Dichtedifferenz relativ gering ist und deren Dichten die zu messenden Dichten einschließen (zu Kalibriersubstanzen vgl. Abschnitt 7).

5.1.2. Zum Temperatureinfluss

Die Schwingerfrequenz ist aus zwei Gründen temperaturabhängig:

- a) die Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften des Schwingers;
- b) die Temperaturabhängigkeit der Dichte des Messguts.

Die Beeinflussung der Schwingereigenschaften durch die Temperatur erfordert bei einem Wechsel der Messtemperatur eine Neukalibrierung der Messzelle, d. h. die Konstanten A und B der Gl.(4) sind jeweils nur für eine bestimmte Temperatur gültig. Die Beschreibung der Temperaturfunktionen von A und B - beispielsweise durch Polynomfunktionen - ist möglich.

Bei Schwinger-Dichtemessgeräten ist prinzipiell zu beachten, dass bei einem Wechsel der Messtemperatur Wartezeiten bis zu mehreren Stunden erforderlich sein können, um wieder konstante Messwerte zu erhalten. Wegen der extremen Anforderungen an die Temperaturkonstanz ist ein Dauerbetrieb der Geräte der höheren Genauigkeitsklassen während einer Messperiode empfehlenswert.

Der Temperaturkoeffizient der Flüssigkeitsdichte ist substanzabhängig; Tabelle 6 zeigt einige Beispiele unter Annahme einer realistischen Messunsicherheit der Temperatur von 0,04 K und verdeutlicht damit die zu erwartende Messunsicherheit der Dichte.

Tabelle 6: Dichteänderung $\Delta\rho$ bei Temperaturerhöhung um 0,04 K für 20 °C /22/

Substanz	$\Delta\rho / \text{kg m}^{-3}$
Wasser	-0,008
Nonan	-0,031
Cyclohexan	-0,037
Toluol	-0,038
Tetrachlormethan	-0,078

5.1.3. Zum Viskositätseinfluss

Eine Beeinflussung der Dichteanzeige von Schwingermessgeräten durch die Viskosität des Messguts ist seit längerem bekannt /24/. Prinzipiell verfälschen höhere Viskositäten die Anzeige in Richtung zu hoher Dichtewerte. Bei einer Viskosität von 100 mPa s kann die angezeigte Dichte bereits einen Fehler von 0,5 kg m⁻³ haben. So zeigt z. B. eine wässrige Zuckerlösung von 65 Ma.-% einen Dichtefehler von etwa 0,4 kg m⁻³; ohne Korrektur würde die Zuckerkonzentration um 0,4 % zu hoch ermittelt /26/. Für Präzisionsmessungen (bis zur 2. oder 3. Dichtedezimale) ist die Berücksichtigung einer Viskositätskorrektur für Viskositäten des Messguts von $\eta > 1$ mPa s notwendig. Ashcroft et al. schlagen dazu eine entsprechende Modifizierung von Gl.(4) vor; ausführliche Untersuchungen zum Viskositätseinfluss bis zu 1000 mPa s stammen von Fitzgerald und Fitzgerald /23/.

Gleichung (6) /23/ vermittelt einen Eindruck über die Dichte-Messabweichung K in Abhängigkeit von der Viskosität des Messguts bis 1000 mPa s.

$$K / (\text{kg/m}^{-3}) = -0,018 + 0,058 \sqrt{\eta / (\text{mPa s})} - 0,00124 \eta / (\text{mPa s}) \quad (6)$$

In der Geräteklasse mit einer Messunsicherheit von 1 kg m⁻³ (z. B. DMA 35 von A. Paar) spielt die Viskositätskorrektur keine Rolle.

Eine Eliminierung des Viskositätsproblems ist auf einfache Art möglich, indem zur Kalibrierung Flüssigkeiten entsprechender Viskosität eingesetzt werden.

Seit 1987 sind Dichtemessgeräte auf dem Markt (DMA 48, DMA 58, A. Paar), die eine zumindest teilweise Kompensation des Viskositätseinflusses auf elektronischem Weg erreichten. Das Dichtemessgerät DMA 5000 (A. Paar) kompensiert den Viskositätsfehler nahezu vollständig im Bereich (0.... 700) mPa s.

5.1.4. Sonstige Messprobleme

- Kleine Luftblasen in der Messflüssigkeit bewirken einen systematischen Messfehler und führen zu Schwankungen des Anzeigewerts. Eine vor der Messung durchgeführte Entgasungsprozedur ist oft empfehlenswert. Zur visuellen Kontrolle auf Blasenfreiheit bieten einige Gerätekonstruktionen einen Fenstereinblick auf den U-Rohr-Glasschwinger.
- Flüssigkeiten mit sedimentierendem Feststoffgehalt sind für Präzisionsmessungen grundsätzlich ungeeignet. Bei einer evtl. Feststoffablagerung im Schwinger wird nicht etwa eine definierte Durchschnittsdichte gemessen (wie im Pyknometer), da die örtliche Massenempfindlichkeit eines Biegeschwingers nicht gleich ist. In Durchflussmesszellen (Prozessmesstechnik) sind Dichtemessungen an Suspensionen unter Umständen möglich.
- Selbst geringste Verschmutzungen des Schwingers verursachen Messfehler. Die Sauberkeit kann jederzeit am konstanten Wert der angezeigten Luftdichte am leeren Schwinger kontrolliert werden.
- Tabelle 7 vermittelt einen Eindruck, wie sich eine Veränderung des Luftdrucks auf die Luftdichte auswirkt.

Tabelle 7: Druckabhängigkeit der Dichte trockener Luft bei 20 °C

Luftdruck p/kPa	Dichte $\rho/(\text{kg m}^{-3})$
80	0,951
90	1,070
101,325	1,205
110	1,308
120	1,427

5.2. Labormessgeräte

Das Schwinger-Dichtemessverfahren ist hinsichtlich Messunsicherheit, Probemenge und Schnelligkeit die leistungsfähigste Methode.

Ein typisches Probevolumen ist 1 cm^3 . Im Allgemeinen wird das Messgerät mit Einzelproben per Spritze beschickt; kontinuierlicher Durchflussbetrieb bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten ist aber prinzipiell möglich.

Die Messzeit (= Temperierzeit der Probe) wird von den Herstellern mit (0,5 ... 4) min angegeben.

Die meisten Geräte bieten interne Umrechnungsmöglichkeiten der Dichte in spezielle Konzentrationsangaben an.

Tabellen 8a und 8b geben einen vergleichenden Überblick über handelsübliche Geräte mit Glasschwingern; die Abb.7 und 8 zeigen zwei Geräte.



Abb.7. Labormessgerät DMA 58 (A. Paar)



Abb.8. Labormessgerät DA-210 (Kyoto)

Tabelle 8a: Labor-Dichtemessgeräte nach dem Schwingerprinzip; Hersteller: A. Paar, Vertrieb: Physica Messtechnik

Typ	DMA35	DMA38	DMA48	DMA58
Messbereich/kg m ⁻³	500...2000	0...3000		
Messunsicherheit/kg m ⁻³	1	1	0,1	0,01
Probemenge/cm ³	2	0,7	0,7	0,7
T-Bereich/°C	0...40	14...40	-10...70	-10...70
Thermostat intern	-	+	+	+
max. Druck/bar	1,5	10	10	10
Masse/kg	0,5	10	25	25
Dichteanz. digital	+	+	+	+
Comp.-Interface	-	----- 2x RS 232 C -----		
Besonderheit	Batterie		*)	*)
Zubehör				
Drucker	+	+	+	
Füll-/Spülsystem		+	+	
Probenwechsler		+	+	

Neuentwicklung DMA 5000 /26/:

- Messunsicherheit 0,01 kg m⁻³
- viskositätskompensiert bis 700 mPa s
- Temperaturmessung direkt im Schwinger
- durch neues Konzept der Kompensation des Temperatureinflusses ist es nicht mehr erforderlich, das Gerät für jede Messtemperatur zu kalibrieren
- verbesserte Langzeitstabilität

*) viskositätskompensiert bis 100 mPa s

Tabelle 8b: Labor-Dichtemessgeräte nach dem Schwingerprinzip; Hersteller: Kyoto Electronics, Vertrieb: Labor Alliance; O. Glock

Typ	DA-100	DA-110	DA-200	DA-300	DA-310
Messber./kg m ⁻³	0...3000	0...2000	0...3000	0...3000	0...3000
Messuns./kg m ⁻³	1	1	0,1	0,1	0,01
Probemenge/cm ⁻³	1	k. A.	1,2	1,2	1,2
T-Bereich/°C	15...40	0...40	0...60	0...90	0...70
Thermostat intern	+	-	-	+	+
Masse/kg	6	(tragbar)	30	30	30
Computer-Interface	+	+	(opt.)	(opt.)	(opt.)
Besonderheit		Batterie	Drucker	Drucker	Drucker
Besonderheit	autom. Umrechnung auf $\vartheta = 15\text{ °C}$ für API-Standard				

Die genaueste derzeit (1994) auf dem Markt befindliche Dichtemesseinrichtung ist die Kombination des Auswertegeräts DMA 60 (A. Paar) mit einer externen Messzelle DMA 602 (vgl. Tabelle 9). Für diese Variante ist zusätzlich ein externer Thermostat höchster Qualität erforderlich. Mit dem DMA 60 ist auch ein Differenzmessbetrieb mit zwei externen Messzellen möglich.

Falls externe Spezialmesszellen eingesetzt werden, lässt sich der Einsatzbereich der Grundgeräte hinsichtlich Druck und Temperatur stark erweitern, vgl. Tabelle 9. Bei Verfügbarkeit eines hochauflösenden Niederfrequenzmessgeräts kann in Kombination mit einer solchen Messzelle und einem Thermostaten ein hochwertiger Dichtemessplatz selbst aufgebaut werden.

Beispiele für Einsatzgebiete:

- Genauigkeitsklasse 1 kg m⁻³: Batteriesäuremessung, Rohstoff-/Eingangskontrolle, Säurekonzentration in Rauchgasentschwefelungsanlagen, Milchkontrolle, Kontrolle fotografischer Bäder;
- Genauigkeitsklasse 0,1 kg m⁻³: Erdölindustrie, Getränkeindustrie, kosmetische Industrie, Zuckerindustrie, Kontrolle von Galvanikbädern,
- Genauigkeitsklasse 0,01 kg m⁻³ oder besser: Forschung (Konzentrationsmessung, partielle molare Volumina, Polymerkinetik), Bier- und Spirituosenindustrie, Pharmaindustrie, Nukleartechnik (D₂O-Bestimmung).

Tabelle 9: Externe Dichtemesszellen; Hersteller: A. Paar; Vertrieb: Physica Messtechnik

Typ	DMA512-F	DMA512-P	DMA602-P	DMA602-H
Schwingermaterial	Metall	Metall	Glas	Glas
Messunsich./kg m ⁻³	0,01	0,01	0,0016	0,0016
Probemenge/cm ³	1	1	0,7	0,7
T-Bereich/°C	-10...150	-10...150	-10...60	-10...150
max. Druck p/bar	400	700	50	50
Masse	20	20	21	21
anschließbar an	----- DMA48/DMA58/DMA60 -----			

Mikrozelle DMA602-M für 0,3 cm³ Probemenge (max. Druck 50 bar)

Eine Entwicklung der A. Paar K. G. verdient besondere Erwähnung: Das Gerät DAS 48 vereinigt die Dichtemessung mit einer Messung der Schallgeschwindigkeit in der Probenflüssigkeit (Bild 9, Tabelle 10). Diese gleichzeitige Erfassung zweier sehr unterschiedlicher Stoffeigenschaften eröffnet interessante Möglichkeiten zur Charakterisierung von Stoffgemischen. Der Hersteller bietet auf Basis dieses Geräts einen kompletten automatisierten Bier-Messplatz an.



Abb.9. Kombiniertes Schallgeschwindigkeits-Dichte-Messgerät DSA 48 (A. Paar)

Tabelle 10: Laborgerät DSA 48 zur kombinierten Messung von Dichte und Schallgeschwindigkeit; Hersteller: A. Paar; Vertrieb: Physica Messtechnik

	Dichte	Schallgeschwindigkeit
Messbereich	(0 ... 3000) kg m ⁻³	(1000...2000) m s ⁻¹
Messunsicherheit	0,1 kg m ⁻³	1 m s ⁻¹
T-Bereich/°C	-10 ... 70 (interner Thermostat)	
Computer-Interface	2x RS 232 C	

5.3. Betriebsmessgeräte

Dichteaufnehmer nach dem Schwingerprinzip bieten sich geradezu für Durchflussmesszellen und damit für die Prozessmesstechnik an. Dichtemesszellen für den Prozesseinsatz werden für die verschiedensten Schwingermaterialien und Durchflussbereiche angeboten (Tabelle 11, ein typisches Gerät zeigt Abb.10.); sie sind oft auch für die Messung von Suspensionen oder Schlämmen geeignet.

Die Hersteller bieten Kombinationen von Dichtemesszelle, Auswerteeinheit und Steuerrechner als komplette Prozess-Mess- und Regelsysteme an. Die Temperaturabhängigkeit der Messzelle wird dabei durch geeignete Temperaturfunktionen für die Gerätekonstanten rechnerisch kompensiert. Die erreichbare Messunsicherheit derartiger Systeme liegt bei 0,1 kg m⁻³.



Abb.10. Prozess-Dichtemesszelle DPR 4112 (A. Paar)

Einsatzbeispiele von Prozess-Dichtemessgeräten:

- Branchen:
Petrolchemie, Raffinerie, Brauerei, Sprituosen-/Getränkeindustrie, Zuckerindustrie, Nahrungsmittelindustrie, Pharmaindustrie, Eisenhüttenindustrie, Zementindustrie, Papier-/Zellstoffindustrie, Farbenindustrie, Elektroindustrie, Kerntechnik, Kläranlagen
 - Messstoffe:
Kohlenwasserstoffe, Wasser, Ethanol, Zuckerlösungen, Flüssiggase, Feststoff-Flüssigkeits-Gemische, Fruchtsäfte, Sirup, Schokolade, Teige, Öle, Säuren, Laugen, Ammoniakwasser, Lösungsmittel, Pasten, Farben, AgCl-Aufschlammungen, Schäume, Schlämme
 - Messaufgaben:
Massedurchflussmessung, Messungen im eichpflichtigen Verkehr, Qualitätskontrolle, Extrakt- und Stammwürzebestimmung im Brauprozess, Abwasser-Überwachung, Steuerung chemischer Reaktionen, Konzentrationsbestimmung, Überwachung und Regelung von Destillations-, Filtrations-, Sedimentations-, Mischungs- und Gärungsprozessen, Messung von Feststoff- oder Gasanteilen in Flüssigkeiten
-

Analog zur Labormesstechnik bewährt sich auch in der Prozessmesstechnik die Kombination der Messgrößen Dichte und Schallgeschwindigkeit. Bestimmte Prozesssteuersysteme (A. Paar/centec; SensoTech) gestatten den parallelen Einsatz von Schallsensoren und Dichtemesszellen.

Tabelle 11: Dichteaufnehmer nach dem Schwingerprinzip für die Prozessmesstechnik

Firma: Bopp & Reuther				
Typ	DIMF 1.3		DIMF 2.0	
Bauart	Schwinggabel (NiFeCr)		Schwingrohr (CrNiMo)	
Bereich/kg m ⁻³	0...5000		0...5000	
Messunsicherheit/kg m ⁻³	0,1		0,5	
Wiederholbarkeit/kg m ⁻³ 0,04	0,04		0,2	
T-Bereich/°C	-20...100		-20...100	
max. Druck p/bar	100		100	
Firma: A. Paar/centec				
Typ	DPR-Serie			
Bauart	U-Rohr (Edelstahl, Glas, Tantal, Monel 400, Inconel 600)			
Messunsicherheit/kg m ⁻³	0,1			
Durchfluss/m ³ h ⁻¹	0.02...6			
Innendurchmesser/mm	2...20			
Besonderheit	eingebauter Wärmeaustauscher lieferbar			
Beispiel Tantal-Schwinger:				
Bereich/kg m ⁻³	0..3000			
T-Bereich Messgut/°C	-25...125			
T-Bereich Umgebung/°C	-25...75			
max. Druck p/bar	50			
Firma: Schwing				
Typ Solartron	7835	7845	7846	7847
Bauart	----- Rohr-Schwinger (Edelstahl) -----			
kalibr. Bereich ρ /kg m ⁻³	----- 0...3000 -----			
Messunsicherheit ρ /kg m ⁻³	0,1	0,5	0,5	0,1
Wiederholbarkeit ρ /kg m ⁻³	0,02	0,1	0,1	0,05
T-Bereich/°C	----- 50...110 (optional ...160) -----			
max. Druck p/bar	150	150	50	30
Besonderheit	elektronische Temperatur- und Druckkompensation			
Firma: Schwing				
Typ Solartron 7826	Frequenzversion		Transmitterversion	
Bauart	Stimmgabel-Tauchschwinger (Edelstahl)			
kalibr. Bereich ρ /kg m ⁻³	0...1600		0...1450	
Messunsicherheit ρ /kg m ⁻³	1		2	
Wiederholbarkeit ρ /kg m ⁻³	0,1		0,5	
T-Bereich/°C	----- 50...160 -----			
max. Druck	----- nur flanschabhängig ----			
Durchfluss/m s ⁻¹	----- 3 -----			
Firma: Yokogawa				
Typ	DM8			
Bauart	U-Rohr (Edelstahl oder Ni)			
Bereich/kg m ⁻³	500...2000			
Auflösung/kg m ⁻³	0,1			
T-Bereich/°C	-10...100			
max. Druck/bar	20			

6. Sonstige Messprinzipien in der Prozessmesstechnik

In der Prozessmesstechnik haben sich auch andere Messmethoden für die Dichte bewährt (vgl. /25/):

- Dichtewaage: Massenbestimmung eines beweglich gelagerten Messrohres bekannten Volumens;
- Auftriebsmessung, Schwebekörper;
- radiometrische Messung (Kernstrahlung): Die Strahlungsabsorption ist von der Dichte des Messmediums abhängig;
- Druckmessung: Nach der Beziehung $p = \rho g h$ kann aus dem gemessenen hydrostatischen Druck p einer Flüssigkeitssäule der Höhe h die Dichte ρ berechnet werden;
- Coriolis-Methode: Massendurchflussmesser nach dem Coriolis-Prinzip (gyrostatistisches Prinzip) sind bei gleichzeitiger Erfassung des Volumenstroms auch für die Dichtebestimmung brauchbar.

Tabelle 12 zeigt einen Ausschnitt aus dem Angebot.

Tabelle 12: Beispiele für Dichteaufnehmer verschiedener Messprinzipien

Messprinzip:	Dichtewaage
Firma:	Valmet Automation Typ:
DENS-EL	
Messrohr:	Edelstahl/Glas/Hastelloy C
Bereich $\rho / \text{kg m}^{-3}$	500...3000
Auflösung $\rho / \text{kg m}^{-3}$	0,2
max. Durchfluss/ $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$:	10
max. Druck p/bar :	10
Ausgang:	analog, (0...20) mA
Besonderheit:	Temperaturkompensation des Messergebnisses
Messprinzip:	hydrostatischer Druck aus Differenzmessung; Luft-"Einperlverfahren"
Firma:	Kuebler
Bereich/ kg m^{-3} :	0...1400
Auflösung/ kg m^{-3} :	0,1
T-Bereich/ $^{\circ}\text{C}$	-50...150
Messprinzip:	gyrostatistisch
Firma:	Heinrichs
Typ:	TM
Messprinzip:	gyrostatistisch
Firma:	Krohne
Typ:	CORIMASS MFS 3000/MFS 2000/MFC 100F
Bereich $\rho / \text{kg m}^{-3}$:	10...2000/500...2000/500...2000
rel. Messunsicherheit/%:	beim MFC 100F: 1%
Messprinzip:	radiometrisch
Firma:	Messelektronik Dresden
Typ:	M2630/M2633
Bereich $\rho / \text{kg m}^{-3}$:	700...2100
Besonderheit:	rechnerische Temperaturkompensation

Messprinzip:	radiometrisch		
Firma:	Krohne		
Typ:	NDS1000-A	NDS1000-E	NDS1000-H
Auflösung/kg m ⁻³ :	0,4...2	0,4...2	1...2
Besonderheit:	Einbau-/Aufschnall-/Behälterversion		

Messprinzip:	Auftriebsprinzip (Schwebekörper)		
Firma:	Techmark		
Typ:	Densitrol W 701		
Bereich ρ /kg m ⁻³ :	500...3500		
Messunsicherheit/kg m ⁻³ :	0,2		
max. Viskosität/mPa s:	50 bei Durchfluss (24...114) l h ⁻¹		

7. Eichung, Kalibrierung

Richtiges Messen erfordert neben geeigneten Messgeräten und deren richtiger Bedienung einen auf nationale Normale rückführbaren messtechnischen Anschluss der Messgeräte. Dieser Anschluss wird durch eine staatliche Eichung, eine Kalibrierung durch die Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) oder durch ein Kalibrierlaboratorium des Deutschen Kalibrierdienstes (DKD) gewährleistet. Aufgrund ihrer fiskalischen, wirtschaftlichen und medizinischen Bedeutung unterliegen Dichtemessgeräte in Deutschland weitgehend der Eichpflicht, so dass Kalibrierungen derzeit eher die Ausnahme sind.

In ihrer konkreten messtechnischen Ausführung sind Kalibrierungen, Eichungen und auch Wartungen beim Anwender von der Messgeräteart, vom Mess-, Temperatur- und Druckbereich sowie von der geforderten Messgenauigkeit abhängig.

a) Aräometer:

Aräometer sind aufgrund ihrer Bauart praktisch unveränderlich. Daher werden sie nur erstgeeicht /15/ oder haben als Bezugsnormale eine Nacheichfrist von 10 Jahren. Als Kalibrier- und Prüfverfahren in Kalibrierlaboratorien und Behörden werden vor allem das Verfahren des direkten Vergleiches mit einem Aräometernormal und das Verfahren der Auftriebswägung nach Cuckow /16/ angewendet. Es sind 2σ -Kalibrierunsicherheiten von weniger als $0,05 \text{ kg m}^{-3}$ erreichbar.

b) Pyknometer:

Pyknometer werden ebenfalls nur erstgeeicht /15/. Bei ihrer Eichung oder Kalibrierung wird das Pyknometervolumen nach dem gravimetrischen Verfahren durch Wägung mit einer Reinstwasserfüllung bestimmt. Dabei werden 2σ -Messunsicherheiten von $0,5 \text{ mm}^3$ erreicht. Da dieses Verfahren der Dichtebestimmung bei der Pyknometeranwendung entspricht, ist im gesetzlich nicht geregelten Bereich die Volumenbestimmung relativ einfach auch beim Anwender möglich.

c) Hydrostatische Waagen:

Bei hydrostatischen Waagen werden die Wägevorrichtung und die mitgelieferten Senkkörper geeicht /16/. Dabei wird das Volumen der Senkkörper durch Auftriebswägung in Reinstwasser geprüft.

Die Senkkörper können mit relativen Unsicherheiten von weniger als $5 \cdot 10^{-5}$ geprüft oder kalibriert werden.

d) Schwinger Dichtemessgeräte:

Eichung und Kalibrierung sowie die Wartung beim Anwender werden durch Applikation zertifizierter Dichte-Referenzflüssigkeiten durchgeführt (Abb. 11). Üblich sind auch Reinstwasser und Luft als Kalibriermaterialien. Zertifizierte Dichte-Referenzflüssigkeiten sind mit Messunsicherheiten von $0,01 \text{ kg m}^{-3}$ bis $0,05 \text{ kg m}^{-3}$ erhältlich. Tabelle 13 zeigt Bezugsquellen.



Abb. 11. Konfektionierte Dichte-Referenzflüssigkeiten der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt zur Kalibrierung von Schwinger-Dichtemessgeräten

Tabelle 13: Zertifizierer und Lieferer von Dichte-Referenzflüssigkeiten

- 1 Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Abteilung Thermodynamik
- 2 API Standard Reference Material, Pittsburgh ¹⁾
- 3 H & D Fitzgerald Ltd. ²⁾
- 4 Office of Standard Reference Materials, Gaithersburg ¹⁾
- 5 Polish Committee for Standardization and Measures, Warsaw ¹⁾
- 6 Service de Matériaux de Référence, Paris ¹⁾
- 7 Stabinger & Heymel, Graz ³⁾

- 1) Angaben aus /17/
- 2) akkreditiert durch NAMAS
- 3) akkreditiert durch DKD

8. Literatur

- /1/ J. Domke und E. Reimerdes: Handbuch der Aräometrie.
Verlag von Julius Springer, Berlin 1912
- /2/ DIN 12790 (Ausc. Mai 1979), Laborgeräte aus Glas, Aräometrie, Grundlagen für Bau und Justierung
- /3/ DIN 12803, Teile 1 und 2 (Ausc. Februar 1981), Laborgeräte aus Glas, Alkoholometrie
- /4/ DIN 12791, Teil 1 (Ausc. Oktober 1981), Laborgeräte aus Glas, Dichte-Aräometer, für verflüssigte Kohlenwasserstoffe (Flüssiggas-Aräometer)
- /5/ DIN 12791, Teil 1 (Ausc. Juni 1991), Laborgeräte aus Glas, Dichte-Aräometer, allgemeine Forderungen
- /6/ DIN 12791, Teil 3 (Ausc. Juni 1991), Laborgeräte aus Glas, Dichte-Aräometer, Gebrauch und Prüfung
- /7/ DIN 12797 (Ausc. September 1975), Laborgeräte aus Glas, Pyknometer nach Gay-Lussac
- /8/ DIN 12801 (Ausc. April 1975), Laborgeräte aus Glas, Pyknometer nach Reischauer
- /9/ DIN 12800 (Ausc. April 1975), Laborgeräte aus Glas, Pyknometer nach Sprengel
- /10/ DIN 12798 (Ausc. April 1975), Laborgeräte aus Glas, Pyknometer nach Lipkin
- /11/ H. Wagenbreth: Dichtemessung, in:
F. Kohlrausch: Praktische Physik, 23. Aufl., Band 1, Seiten 363 - 366,
B. G. Teubner, Stuttgart
- /12/ DIN 12806 (Ausc. April 1975), Laborgeräte aus Glas, Pyknometer nach Hubbard
- /13/ DIN 12807 (Ausc. April 1975), Laborgeräte aus Glas, Pyknometer nach Bingham
- /14/ DIN 12808 (Ausc. April 1975), Laborgeräte aus Glas, Pyknometer nach Jaulmes
- /15/ F. W. Cuckow: A New Method of High Accuracy for the Calibration of Reference. Standard Hydrometers, J. Soc. Chem. Ind., 68(1949), 44 - 49

- /16/ Eichordnung vom 12. August 1988, Anlage 13, Dichte- und Gehaltsmessgeräte
- /17/ G. Girard, Density, in: K. N. Marsh (Hrsg.): IUPAC-Recommended Reference Materials for the Realization of Physico-Chemical Properties, 1987
- /18/ DIN 12809 (Ausg. Juli 1975, Laborgeräte aus Glas, Pyknometer mit eingeschlifftenem Thermometer und Seitenkapillare
- /19/ G. Hradetzky: Moderne Präzisionsdichtemessung für Flüssigkeiten.
Mitteilungsblatt d. Chem. Ges. d. DDR 30(1983)162 - 166
- /20/ PTB-Anforderungen an Dichte- und Gehaltsmessgeräte, PTB-A 13.6: Flüssigkeitsdichtemessgeräte nach dem Schwingerprinzip. Entwurf 9/93
- /21/ S. J. Ashcroft, D. R. Booker und J. C. R. Turner: Density Measurement by Oscillating Tube.
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86(1990)1, 145 - 149
- /22/ G. Hradetzky, A. Gikas und H.-J. Bittrich:
Präzisionsdichtedaten von organischen Flüssigkeiten.
Z. phys. Chem. (Leipzig) 266(1985)1, 165 - 167
- /23/ H. Fitzgerald und D. Fitzgerald:
An assessment of laboratory density meters.
Petroleum Review (The Institute of Petroleum), Nov. 1992, 544 - 549
- /24/ J. Bernhardt und H. Pauly:
Pycnometric vs. Densimetric Measurements of Highly Viscous Protein Solutions.
J. Phys. Chem. 84(1980)158 - 162
- /25/ P. Profos und T. Pfeifer:
Handbuch der industriellen Messtechnik.
R. Oldenbourg Verlag München - Wien, 1992
- /26/ G. Murer:
Dichtemessung; Dichtemessgeräte auf Schwingerbasis mit automatisch kompensiertem Einfluss der Probenviskosität.
LABO, April 1998, 73 - 74
- /27/ G. Hradetzky und K.-D. Sommer: Flüssigkeitsdichtemessung.
Nachr. aus Chemie, Technik und Laboratorium 42(1994), M1 – M15