

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

Temperaturänderungen bei CS-Messungen, d.h. konstante Schubspannung über Anpassung der Schergeschwindigkeit, um die Kraftwirkung bei Viskositätsänderung konstant zu halten.

Sample/Ref.: **Wasser**

----- Results at 30,0°C -----

Viscosity: $\eta_{(0,0895Pa)} = 0,8015 \pm 9 \cdot 10^{-3} \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\nu = 0,8051 \pm 9 \cdot 10^{-3} \text{ cSt}$

- **Temperature coefficient:** $\kappa_{\eta} = 21,2 \cdot 10^{-3} / \text{K}$

Density: $\rho = 0,99554 \pm 0,000082 \text{ g/cm}^3$

- **Coefficient of thermal expansion:** $\kappa = 30,0 \cdot 10^{-5} / \text{K}$

Report

• 1. MESSPRINZIP *Autogener Prüfbericht mit Erklärungen. Diese sind formatiert wie dieser Text. Nachfolgend eine Erklärung zum Prinzip der Messung:*

Die 'DiVA'-Methode beruht auf Kraftmessungen an einem zylindrischen Körper, der sich konzentrisch in einem Rohr zusammen mit der flüssigen Probe befindet. Dabei ist der zylindrische Messkörper über eine Aufhängung mit der Wägezelle verbunden. Das Rohr ist durch die Plattform vertikal positionierbar. Wird die Plattform bewegt, so fließt Probe durch den ringförmigen Spalt zwischen Messkörper und Röhre. Dadurch wirkt auf den Messkörper eine zusätzliche Kraft, die durch die Zähigkeit des Probenfluids hervorgerufen wird. - Über die Bewegungsgeschwindigkeit ergibt sich aus der Geometrie von Röhre und Messzylinder eine entsprechende Zwangsströmung durch den Ringspalt. Strömung, Kraft, Geschwindigkeit und geometrische Verhältnisse gehorchen der analogen Form des Hagen-Poiseuille'schen Gesetzes für Ringspalte und erlauben unter Berücksichtigung von Aufhängung, Auftriebseffekten und der Strömungskinetik eine ungewöhnlich exakte Bestimmung der absoluten Viskosität normaler Fluide. Indem, wie in dieser Messung bei festgelegter Schubspannung (0,0895 Pa) die Proben temperatur verändert wird, können Temperaturkoeffizienten der Viskosität, der Ausdehnungskoeffizient und entsprechende Regressionsfunktionen bestimmt werden, die die Interpolation der thermischen Eigenschaften ermöglichen (weitere Auswertungen erlauben die Bestimmung der Platzwechselenergie und ggf. von Viskositätsindizes).

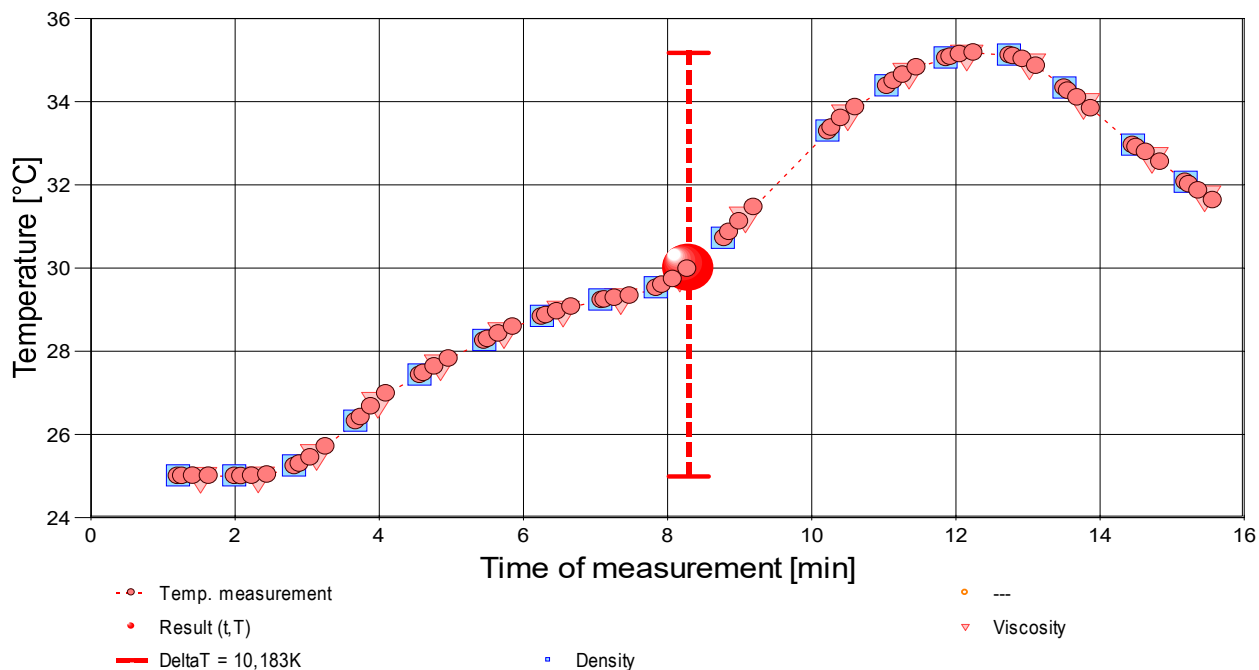
Bei Stillstand wirkt auf den Messkörper die Auftriebskraft. - Die Dichte ρ (spezifische Masse, Massekonzentration) gibt die Stoffmenge an, die in einem bestimmten Volumen vorliegt. Sie ist ebenfalls eine temperatur- und druckabhängige Stoffkonstante. Die Dichte der untersuchten Flüssigkeit wurde hier simultan (sequenziell) mittels Auftriebswägung am ruhenden Zylinder-Messkörper bestimmt: Diese hydrostatische Wägung basiert darauf, dass "ein in einer Flüssigkeit untertauchender Körper (Messkörper) um den Betrag leichter erscheint, wie die seinem Volumen entsprechende Flüssigkeitsmenge wiegt." Damit aus der Auftriebskraft des Messkörpers die Dichte exakt berechnet werden kann, ist die Bestimmtheit des Messkörpervolumens unter vorliegenden Umständen entscheidend - entsprechendes gilt hinsichtlich der geometrischen Verhältnisse und der Geschwindigkeit für die Viskositätsmessung -

- IMETER M5 DiVA-Ergebnisse sind metrologisch rückführbar und kohärent mit Ergebnissen aus Referenzverfahren (Glaskapillarviskosimeter, Hydrometer, Pyknometer). Referenz M5 DiVA <https://imeter.de/?view=article&id=73> - Beispiele & Auftragsmessungen über [www.imeter.de/?view=article&id=58](https://imeter.de/?view=article&id=58)

• 2. ÜBERSICHT

Dichte und Viskosität wurden 17-mal gemessen. Messdauer 16 Minuten; stufig, zwischen 25,0 und 35,2°C, überwiegend ansteigender Temperaturverlauf, fünf Temperaturniveaus; mit vier Stufen; grob 1,2 K Temperaturunterschied je Stufe, mit jeweils rund drei Viskositätsmesswerten.

- Diagramm 1. Temperaturverlauf und Übersicht - 't/T-Protokoll'



- Mit Diagramm 1. ('t/T-Protokoll') wird eine Übersicht gezeigt, die den Temperaturverlauf in der Messung und eine Zusammenfassung der Vorgänge anzeigt. -- Die Kreismarkierungen zeigen Temperaturmesswerte an; die blauen Quadrate stehen für Zeitpunkt und Temperaturzuordnung von Dichtemessungen, rote Winkel für Viskositätsmessungen.

• 3. VISKOSITÄTS - MESSUNG

17 Messwerte; Zeitbereich 2 bis 15 min, Temperatur $\Delta T = +10,153 \text{ K}$

Ergebniswert: $\eta_{30^\circ\text{C}} = 0,8015 \pm 0,0088 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bzw. $\pm 1,1\%$ (303,15 K)

Streuung: $\pm 0,0018 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ absolute bzw. 0,22% relative Standardabweichung

Berechnung: quadratische Regressionsgleichung, eindeutig temperaturabhängig.

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

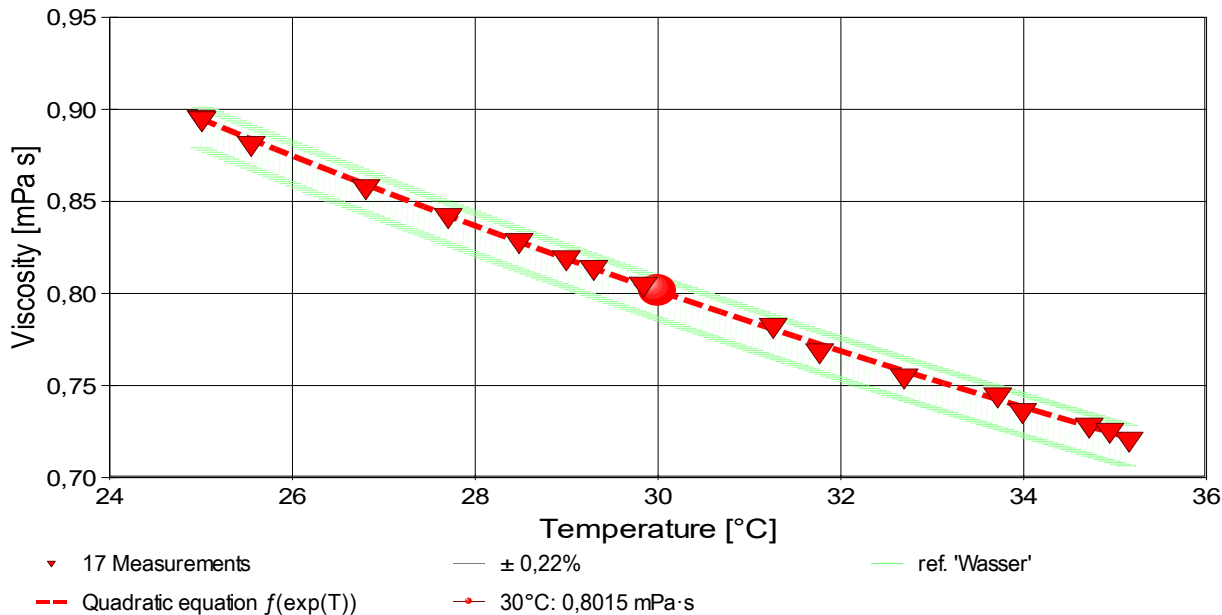
$$\eta \text{ [mPa}\cdot\text{s]} = f(\vartheta[\text{°C}]) = 1,7552 \cdot e^{(-0,031045 \cdot \vartheta + 1,6390E-4 \cdot \vartheta^2)} \text{ mit } r^2=0,99918, s^2=3,21E-6$$

Messung bei konstanter Schubspannung (CS): $\tau = 0,0895 \pm 2,0 \cdot 10^{-4}$ Pa.

Der Temperaturkoeffizient der Viskosität κ_η mit $21,2 [10^{-3}K^{-1}]$ entspricht durchschnittlichen Werten sehr gut. Er bewirkt eine Viskositäts-Änderung von 2,1%, entsprechend 0,0170 mPa·s pro Grad bei der Angabetemperatur 30°C.

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

→ Diagramm 2. Temperaturabhängigkeit der Viskosität - 'eta-Temp.'



- Das Diagramm 2, "eta-Temp.", zeigt die 17 Viskositätsmesswerte als Dreiecke bei der jeweils beigemessenen Temperatur. Der Angabewert bei 30°C für die Wasser-Probe ist als Kugelmarke abgebildet; der Bereich der Messunsicherheit wird zwischen den beiden feinen Linien ausgewiesen. Der Verlauf der Regressionsfunktion ist als dicke, gestrichelte Linie gezeichnet, und die hinterlegte Referenzfunktion zu 'Wasser-' ist schraffiert in der Breite der Messunsicherheit eingezeichnet.

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

$$\eta \text{ [mPa}\cdot\text{s]} = f(T[\text{K}]) = 0,0013049 \cdot e^{1946,7/T} \text{ mit } r^2=0,99951 \text{ und } s^2=0,0000034$$

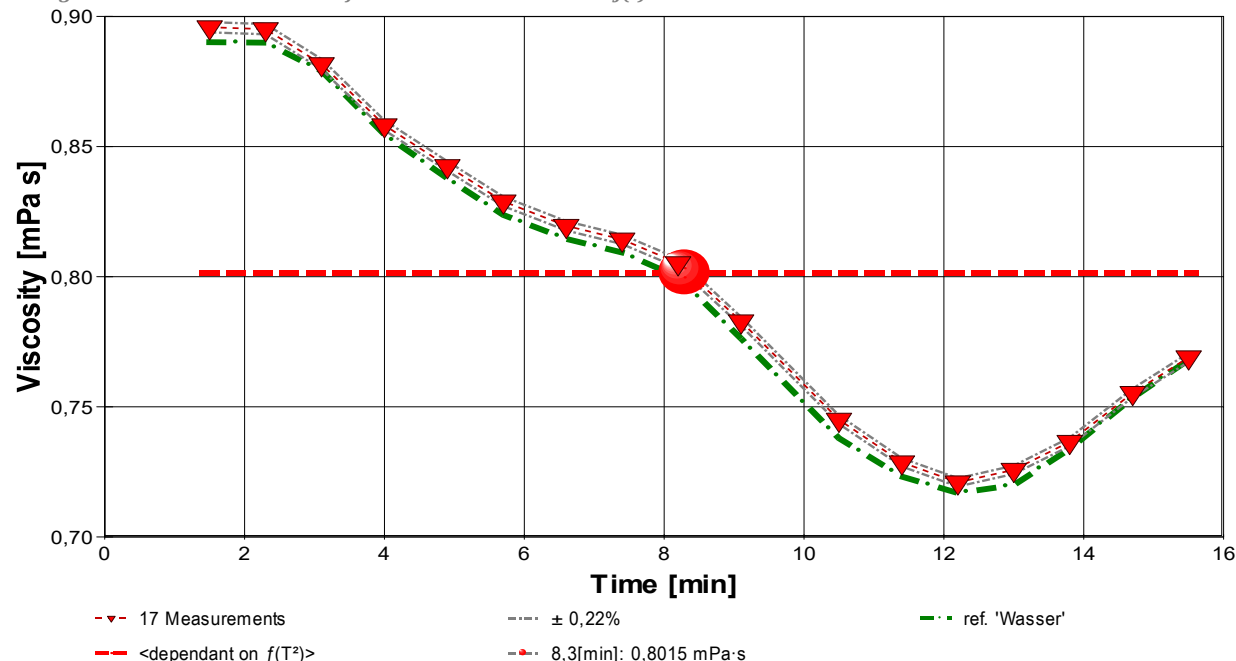
- Die Arrhenius Gleichung der Form " $k = A \cdot e^{-E_a/RT} = \eta$ " gibt in Entsprechung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k die Viskosität η an. In der Gleichung bedeuten die beiden Konstanten 'A' Arrheniusfaktor bzw. eine Materialkonstante ($\ln(A)=-6,6416$) sowie 'E_a' die Aktivierungs- bzw. Platzwechselenergie. $E_a=-16,186$ KJ/mol (R ist die allgemeine Gaskonstante). Weil A temperaturabhängig ist, gilt die Gleichung als wenig extrapolierbar.

Mit der ebenfalls in Temperaturabhängigkeit gemessenen Dichte (ρ) kann die kinematische Viskosität (ν) gemäß $\nu = \eta / \rho$ als Funktion der Temperatur angegeben werden. Ein Berechnungsterm für ν in der Einheit Centistokes (cSt [mm^2/s]) ergibt sich nach:

$$\nu \text{ [mm}^2/\text{s]} = f(\vartheta[\text{°C}]) = 1,7552 \cdot e^{(-0,031045 \cdot \vartheta + 1,6390 \cdot 10^{-4} \cdot \vartheta^2)} / (1,0025 - 1,6568 \cdot 10^{-4} \cdot \vartheta - 2,2190 \cdot 10^{-6} \cdot \vartheta^2)$$

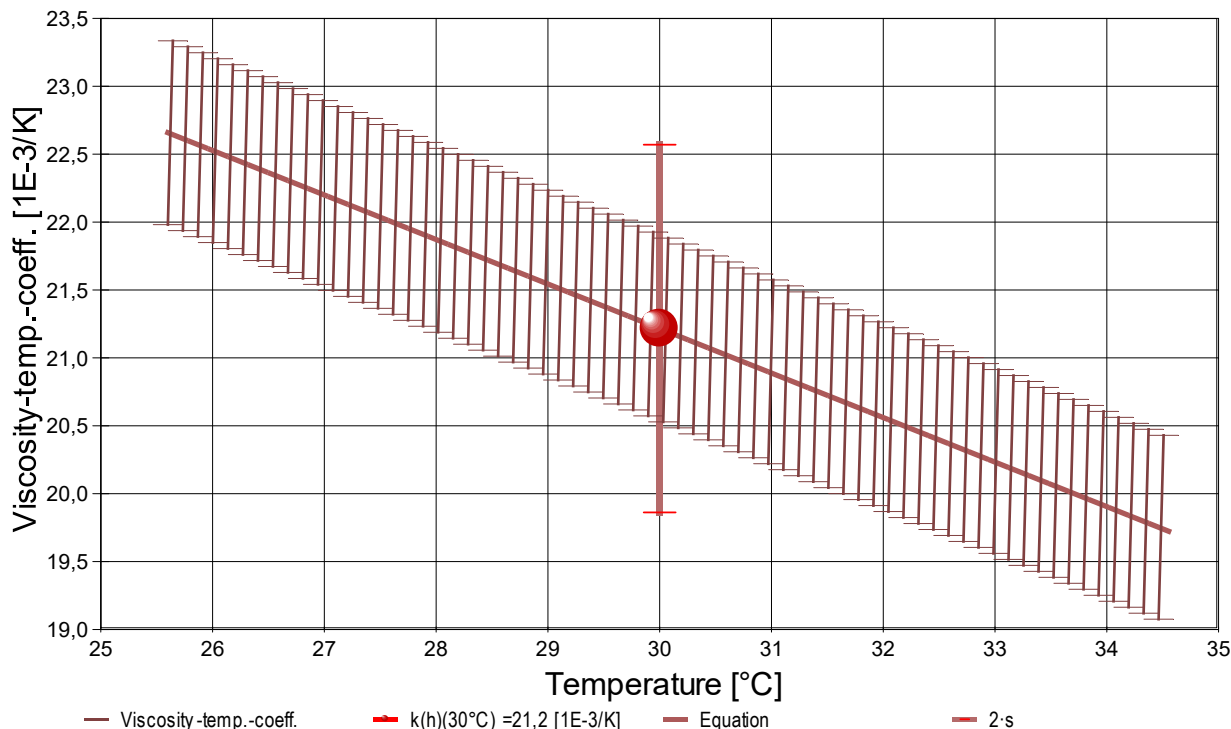
- Die kinematische Viskosität stellt die Zähigkeit eines Fluids inklusive seiner Massenträgheit dar, aus ihr kann ggf. der Viskositätsindex (VI) nach DIN 2909 berechnet werden..

→ Diagramm 3. Der zeitliche Verlauf der Viskositätswerte - 'eta-f(t)'



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

- Diagramm 4. Temperaturkoeffizient der Viskosität - 'kh-f(T,t)'



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

Aus der quadratischen Regressionsgleichung der Viskositätsmesswerte ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten die folgende Gleichung:

$$\kappa_\eta \mid [10^{-3} \cdot K^{-1}] = f(\vartheta [^\circ C]) = 31,05 - 0,3278 \cdot \vartheta$$

- Die Präzision der Gleichung wird aus der Regressionsfunktion zu $\pm 0,7 \cdot 10^{-3} / K$ berechnet.

Die Gleichung κ_η liefert zur jeweiligen Temperatur die relative Viskositätsänderung der Wasser-Probe.

- Bestimmungsgleichung: $\kappa_\eta = -1/\eta \cdot (\partial\eta/\partial T)$. Die Berechnung einer Viskositätsänderung über den Temperaturkoeffizienten κ_η nach ' $\eta = \eta_0 \cdot (1 + \kappa_\eta \Delta T)$ ' bzw. ' $\eta = \eta_0 \cdot e^{(\kappa_\eta \Delta T)}$ ' ist lediglich über wenige Temperaturgrade mit hinreichender Genauigkeit möglich. Die geeignete Formulierung ergibt sich aus dem über ΔT bestimmten Integral ' $\eta = \eta_0 \cdot e^{(\int \kappa_\eta(\vartheta) dT)}$ ' zur explizit angegebenen

Gleichung, also: Die Viskosität η_ϑ bei der Temperatur ϑ kann mit einem bekannten Viskositätswert η_0 und zugehöriger Temperatur ϑ_0 berechnet werden:

$$\eta_\vartheta = \eta_0 \cdot e^{[-0,03105 \cdot (\vartheta - \vartheta_0) + 1,639E-4 \cdot (\vartheta^2 - \vartheta_0^2)]}$$

- Während die Viskositäts-Temperatur-Gleichung die individuelle Viskosität der 'Wasser-Probe' über den durchmessenen Bereich anzugeben erlaubt, kann ggf. für vergleichbare Fluide von einem bekannten Viskositätswert ausgehend, die Viskosität bei einer anderen Temperatur geschätzt werden.

Tabelle 1: Daten der Viskositätsmessung

Die gegebenen Zusammenhänge basieren auf Ableitungen aus den erfassten Messdaten - Tabelle 1 zeigt die wesentlichen Daten zur Viskositätsmessung. Weiter unten folgen die Tabellen 2 und 3, wodurch eine vollständige Datenkollektion zu Rückverfolgbarkeit, Diagnose und Überprüfung der Berechnungen in diesem Report vorliegt.

N°	t [min]	ϑ [°C]	η. [mPa·s]	v _z [mm/s]	F _z [mN]	τ [Pa]	v _{max} [mm/s]	γ* [s ⁻¹]	Re [Zahl]
1.	1,5	25,000	0,8958	3,013	1,5478	0,08959	21,66	100,01	28,3
2.	2,3	25,009	0,8951	3,013	1,5465	0,08952	21,66	100,01	28,4
3.	3,1	25,548	0,8817	3,048	1,5410	0,08919	21,90	101,16	29,1
4.	4,0	26,803	0,8582	3,128	1,5401	0,08912	22,48	103,85	30,7
5.	4,9	27,704	0,8425	3,189	1,5419	0,08922	22,93	105,90	31,9
6.	5,7	28,479	0,8289	3,243	1,5430	0,08927	23,31	107,69	32,9
7.	6,6	28,996	0,8195	3,287	1,5465	0,08946	23,63	109,16	33,7
8.	7,4	29,296	0,8143	3,306	1,5457	0,08941	23,77	109,80	34,2
9.	8,2	29,839	0,8052	3,344	1,5463	0,08945	24,04	111,09	34,9
10.	9,1	31,260	0,7828	3,432	1,5436	0,08927	24,68	114,04	36,9
11.	10,5	33,715	0,745	3,610	1,5465	0,08941	25,97	120,00	40,7
12.	11,4	34,716	0,7286	3,688	1,5458	0,08936	26,53	122,63	42,5
13.	12,2	35,153	0,721	3,734	1,5487	0,08952	26,86	124,17	43,5
14.	13,0	34,941	0,7258	3,719	1,5526	0,08975	26,75	123,66	43,0
15.	13,8	33,988	0,7365	3,664	1,5516	0,0897	26,35	121,79	41,8
16.	14,7	32,692	0,7553	3,572	1,5507	0,08967	25,69	118,71	39,7
17.	15,5	31,767	0,769	3,512	1,5521	0,08976	25,26	116,72	38,4

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

- Tabelle 1 listet die wesentlichen Kennzahlen zu den einzelnen Messungen auf. Die zentrale Messgröße ist in der Spalte F_z angegeben; sie ist die 'rein-viskose' Kraft und zentrale Größe für die Berechnung der Viskosität durch die IMETER-Ringspaltgleichung. Sie wird nach Korrekturen aus der stationären Kraft (F_w) erhalten. Berücksichtigt werden die Auftriebskräfte von Zylinder

(F_p) und Aufhängung (F_{hp}), der geschwindigkeitsproportionale Druckverlust durch die kinetische Energie und die Reibung in der Einlaufzone des Ringspaltes (F_ζ), die viskose Reibung der Messzylinder-Aufhängung im Medium ($F_{h\eta}$), die rekursiv bestimmt wird.

Die viskositätsbedingte Kraft am Messkörper ergibt sich damit aus $F_z = F_w - F_p - F_{hp} - F_\zeta - F_{h\eta} - F_\theta$. Die Korrekturen sind in der nächsten Tabelle aufgeschlüsselt.

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

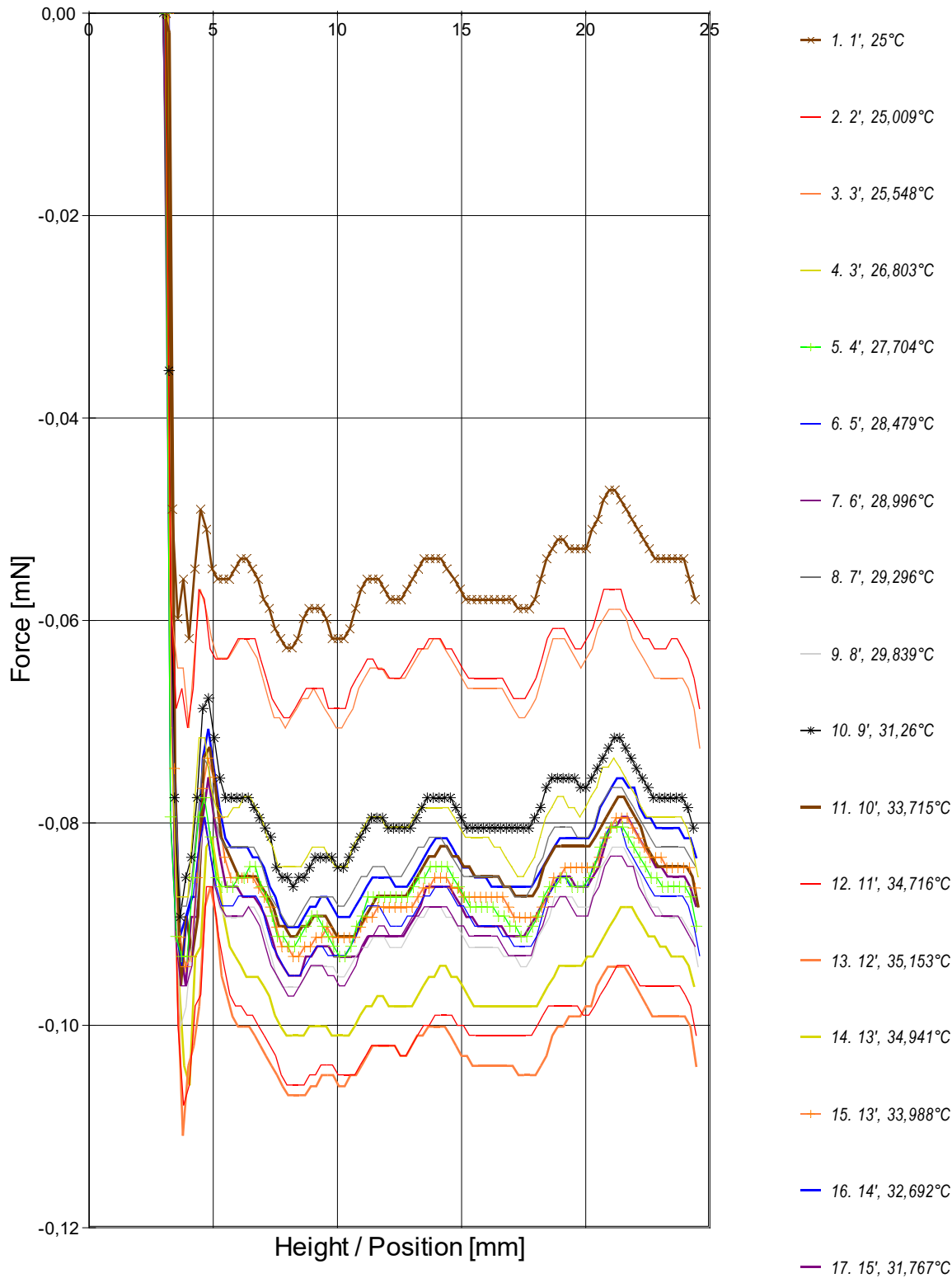
Tabelle 2, Detaildaten zur Viskositätsmessung I.

N°	F_w	σ_{Fw}	$\sigma_{Fw\ rel}$ -- Alle Werteinträge in [mN] --	F_p	F_{hp}	F_ζ	$F_{h\eta}$	N/n Datenauswahl
1.	414,5336	0,0034	8,1 ppm	412,9601	0,0042	0,0238	0,0000	45/93
2.	414,5318	0,0030	7,1 ppm	412,9597	0,0043	0,0238	0,0000	46/96
3.	414,5339	0,0029	7,0 ppm	412,9668	0,0043	0,0244	0,0000	46/95
4.	414,5493	0,0028	6,8 ppm	412,9818	0,0042	0,0257	0,0000	46/95
5.	414,5634	0,0028	6,8 ppm	412,9930	0,0042	0,0267	0,0000	46/95
6.	414,5760	0,0032	7,8 ppm	413,0037	0,0043	0,0276	0,0000	46/96
7.	414,5899	0,0027	6,6 ppm	413,0133	0,0042	0,0283	0,0000	46/95
8.	414,5917	0,0030	7,3 ppm	413,0156	0,0042	0,0287	0,0000	46/95
9.	414,5998	0,0033	7,9 ppm	413,0223	0,0042	0,0293	0,0000	46/95
10.	414,6203	0,0026	6,3 ppm	413,0440	0,0042	0,0309	0,0000	46/95
11.	414,6662	0,0026	6,4 ppm	413,0838	0,0043	0,0342	0,0000	44/92
12.	414,6875	0,0022	5,4 ppm	413,1043	0,0042	0,0357	0,0000	45/94
13.	414,6984	0,0034	8,1 ppm	413,1113	0,0042	0,0365	0,0000	46/96
14.	414,6935	0,0032	7,6 ppm	413,1028	0,0042	0,0363	0,0000	45/94
15.	414,6792	0,0028	6,7 ppm	413,0906	0,0042	0,0352	0,0000	45/94
16.	414,6568	0,0032	7,8 ppm	413,0709	0,0042	0,0334	0,0000	45/94
17.	414,6447	0,0034	8,2 ppm	413,0584	0,0042	0,0323	0,0000	45/94

Tabellensymbole: F_w Betrag der gemittelten stationären Kraft bei Bewegung des Zylinders [mN], σ_{Fw} Standardabweichung der Kraftmesswerte des *stationären Bereichs* [mN], $\sigma_{Fw\ rel}$ relative Standardabweichung[-], F_p Auftriebskraft des ruhenden Zylinder inkl. Auftrieb der Suspension [mN], F_{hp} Auftriebskraft durch das tauchende Volumen der Suspension [mN], F_ζ Term für den Druckabfall durch die Bildung des Strömungsprofils (*Kinetische Energie-Korrektur*) [mN], $F_{h\eta}$ Kraftwertmittelwert infolge der Flüssigkeitsreibung an der Suspension [mN], **N/n** Abtastung: Anzahl verwendeter (N) und '/' Anzahl vorhandener Kraftmesswerte (n) zur Bildung von F_w .

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

-> **Diagramm 5. Die 'Kraft-Weg-Rohdaten' - 'eta-Raw (M)'**



- Diagramm 5, "eta-Raw [M]", zeigt die zur Bewegung am Messkörper auftretenden Kräfte nach Korrektur durch den Messzylinderauftrieb. Der Streckenbezug ("Position") gibt den Abstand der Messkörperunterseite vom Podest bzw. Gefäßboden an. -- Von den als Messkurven abgebildeten Daten wird lediglich ein zum Kurvenende hin gelegene Teilmenge zur Bestimmung der stationären Kraft (F_z) verwendet. Sofern ein instationärer (d.h. ein nicht waagerechter) Verlauf angezeigt wird, kann diese Abweichung von der Idealform als Symptom folgender Ursachen gedeutet werden: es liegt ein Temperaturgefälle vor, die Probe ist vertikal inhomogen (geschichtet), mehrphasig, ... oder die Probe scherverflüssigt / -verfestigt bewegzeitabhängig im Ringspalt. Das Gesamtvolumen im Ringspalt von $1,75 \text{ cm}^3$ wird über die Bewegungstrecke von 10,9 mm komplett ausgetauscht. - Ein waagerechter Verlauf im rechten Kurventeil kennzeichnet eine valide Viskositätsmessung.

Tabelle 3: Detaildaten zur Viskositätsmessung II.

N°	Noise [μN/mm]	H _{start} [mm]	L _{cn} [mm]	D _{RSP} [mm]	ΔD _{RSP} [μm]	Ø _{zyl.} [mm]	L _{zyl.} [mm]	Σσ [mPa·s]	Σσ _{rel.}
1.	2,60	3,105	21,300	0,8512	0,00	14,2991	43,0800	0,0095	1,1%
2.	3,03	3,063	21,519	0,8512	-6,60E-4	14,2991	43,0800	0,0094	1,1%
3.	3,26	3,104	21,488	0,8512	-0,0402	14,2992	43,0804	0,0093	1,1%
4.	2,97	3,066	21,451	0,8511	-0,132	14,2996	43,0814	0,009	1,0%
5.	2,52	3,048	21,408	0,851	-0,198	14,2998	43,0821	0,0089	1,1%
6.	2,83	3,054	21,531	0,8509	-0,255	14,3000	43,0827	0,0088	1,1%
7.	2,53	3,000	21,403	0,8509	-0,293	14,3001	43,0831	0,0086	1,0%
8.	2,44	2,988	21,435	0,8509	-0,315	14,3002	43,0833	0,0086	1,1%
9.	2,73	2,995	21,532	0,8508	-0,355	14,3003	43,0837	0,0085	1,1%
10.	1,98	2,979	21,358	0,8507	-0,459	14,3007	43,0848	0,0082	1,0%
11.	2,25	3,006	21,519	0,8506	-0,639	14,3013	43,0867	0,0078	1,0%
12.	1,44	3,122	21,326	0,8505	-0,713	14,3016	43,0874	0,0076	1,0%

13.	2,07	3,108	21,342	0,8505	-0,745	14,3017	43,0878	0,0077	1,1%
14.	1,93	3,159	21,202	0,8505	-0,729	14,3016	43,0876	0,0077	1,1%
15.	1,80	3,200	21,212	0,8505	-0,659	14,3014	43,0869	0,0077	1,0%
16.	2,10	3,207	21,241	0,8506	-0,564	14,3010	43,0859	0,008	1,1%
17.	2,46	2,981	21,457	0,8507	-0,496	14,3008	43,0852	0,0082	1,1%

Tabellensymbole: *Noise* Mittelwert der höherfrequenten Lastschwankungen 'Rauheit' im Kurvenzug der Messkraft [$\mu\text{N}/\text{mm}$], H_{start} Positionshöhe des ersten Messwertes zur stationären Kraft [mm], L_{eff} Länge der Suspension, deren Flüssigkeitsreibung und Auftrieb zur Korrektur der Kraft angewendet wird [mm], D_{RSP} Weite des Ringspalts zwischen Zylindermesskörper und Röhre bei der Temperatur [mm], ΔD_{RSP} Änderung der Spaltweite durch Abweichung von der Bezugstemperatur 25°C [μm], \varnothing_{zyl} Durchmesser des Messzylinders [mm], L_{zyl} Länge des Messzylinders [mm]. $\Sigma\sigma$ Absolute Summe der Unsicherheitsbeiträge, die dem jeweiligen Viskositätswert beigeordnet wird [mPa·s] und $\Sigma\sigma_{\text{rel}}$ relative Unsicherheit des Viskositätsmesswertes.

- Die Spalte 'Noise' in Tabelle 3 stellt die Auswertung der 'Modulationen der stationären Kraft' aus Lastschwankung in aufeinander folgenden Kraftmesswerten im Verhältnis zur dabei zurückgelegten Bewegungstrecke dar ($\Delta F/\Delta s$); Steigungen im Verlauf der Stationärkraft werden ebenfalls in 'Noise' aufsummiert und bilanziert. Die folgenden Rubriken geben gemessene und berechnete geometrische Gegebenheiten der jeweiligen Messung wieder. Die individuellen Gesamtfehlersummen werden in den beiden letzten Spalten ausgegeben; bei idealer Kalibrierung und konformem Aufbau ist der tatsächlich einzuräumende Gesamtfehler um die bedeutenden Beiträge aus den geometrischen Unsicherheiten vermindert!

• 4. DICHTE-MESSUNG

17 Messwerte; Zeitbereich 1 bis 15 min, Temperatur $\Delta T = +10,119 \text{ K}$

Resultat: $\rho_{30^\circ\text{C}} = 0,99554 \pm 0,000082 \text{ g/cm}^3$ bzw. $\pm 82 \text{ ppm}$ (303,15 K, 97,17 kPa)

Streuung: $\pm 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ absolute bzw. 44 ppm relative Standardabweichung

Berechnung: quadratische Regressionsgleichung, eindeutig temperaturabhängig.

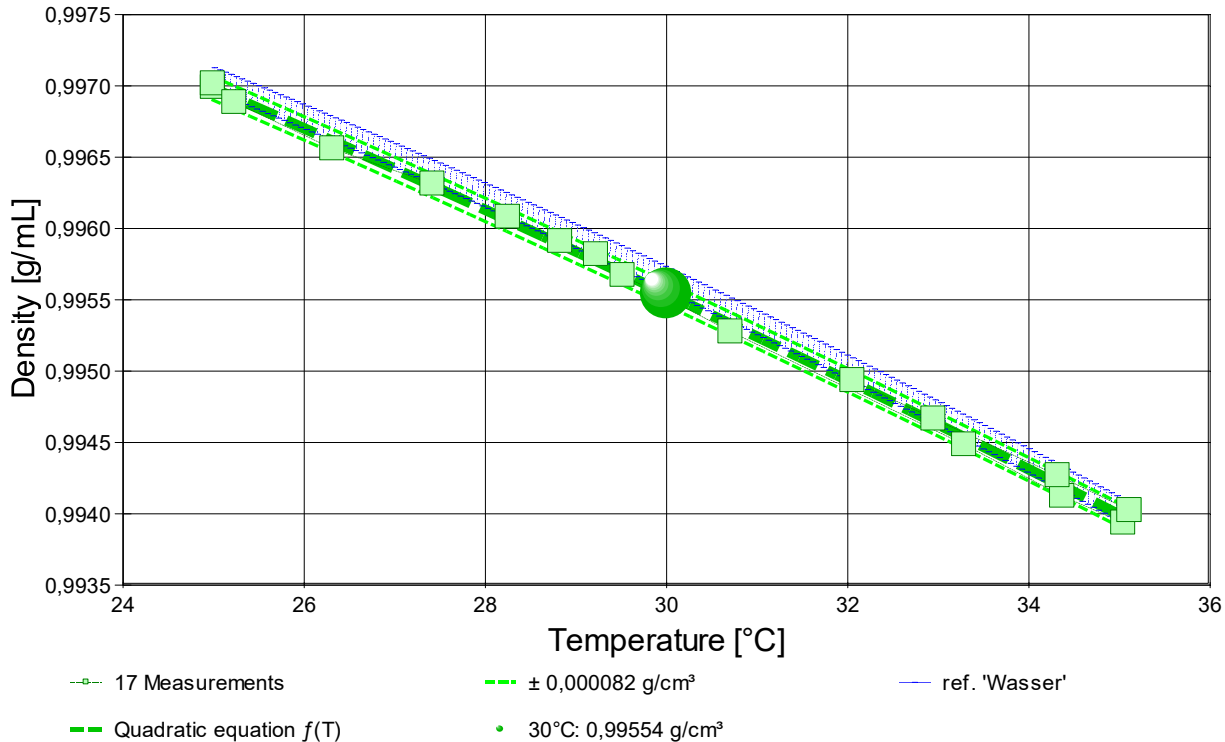
Temperaturabhängigkeit zwischen 24,994 und 35,113 °C:

$\rho [\text{g/cm}^3] = f(\vartheta [^\circ\text{C}]) = 1,002509 - 16,57 \cdot \vartheta / 1\text{E}5 - 0,2219 \cdot \vartheta^2 / 1\text{E}5$ mit $r^2 = 0,9985, s^2 = 1,95\text{E}-9$

Der Ausdehnungskoeffizient κ mit 30 [10^{-5}K^{-1}] ist viel kleiner als für *Flüssigkeiten normal*. Er entspricht der Dichte-Änderung von 0,3‰, das sind 0,00030 g/cm^3 pro Grad bei der Angabetemperatur 30°C.

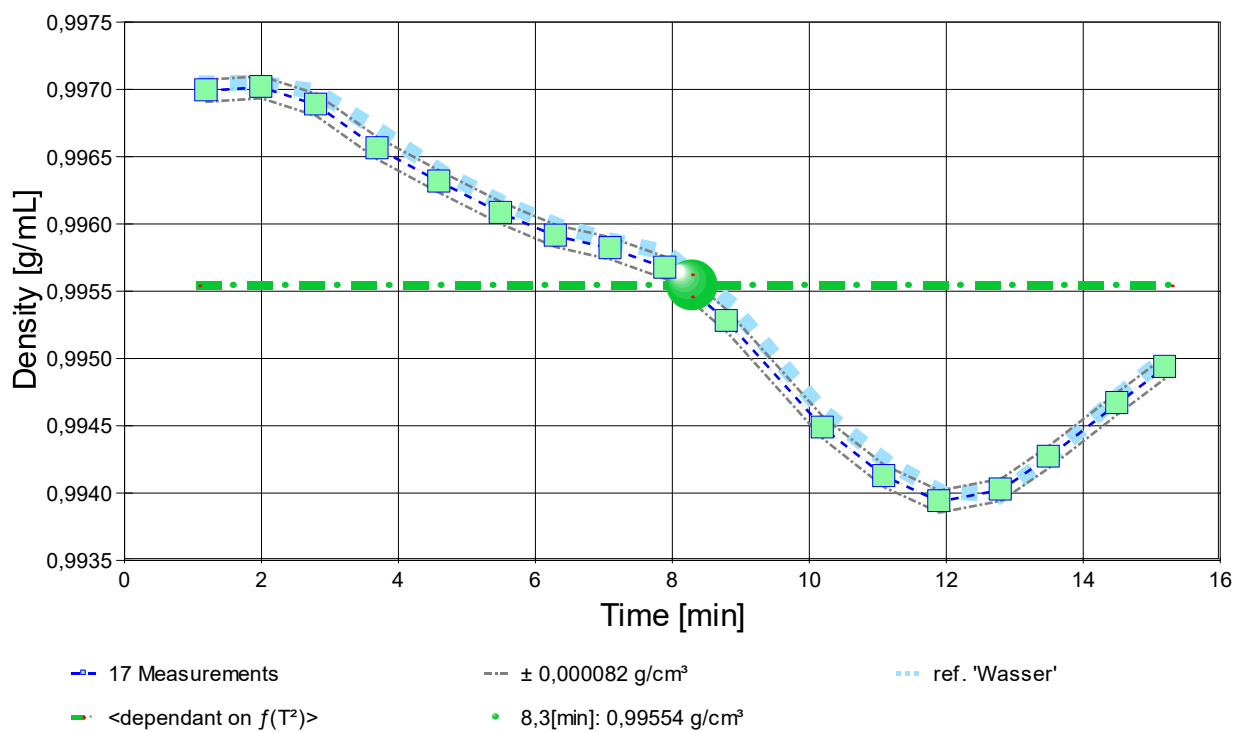
- Die Messdaten werden automatisch analysiert. Ergebnis und ermittelte Formeln stellen Vorschläge dar, wobei sich aus den Umständen der Messung ggf. andere Zusammenhänge ergeben können. Üblicherweise kann der Ausdehnungskoeffizient für Fluide bei 25°C im Bereich zwischen 50 und 150 10^{-5}K^{-1} liegen. Der Korrelationskoeffizient zeigt die Qualität der gegenseitigen Abhängigkeit an (r^2 , der hier wohl 'brauchbar' zu nennen ist). Die Präzision zwischen den Messwerten und der Regressionsgleichung wird durch die Varianz (s^2) der Residuen qualifiziert - die Standardabweichung ($\sqrt{s^2}$) sollte deutlich kleiner als die anzunehmende Messunsicherheit sein.

- Diagramm 6. Temperaturabhängigkeit der Dichte - 'rho-Temp.'



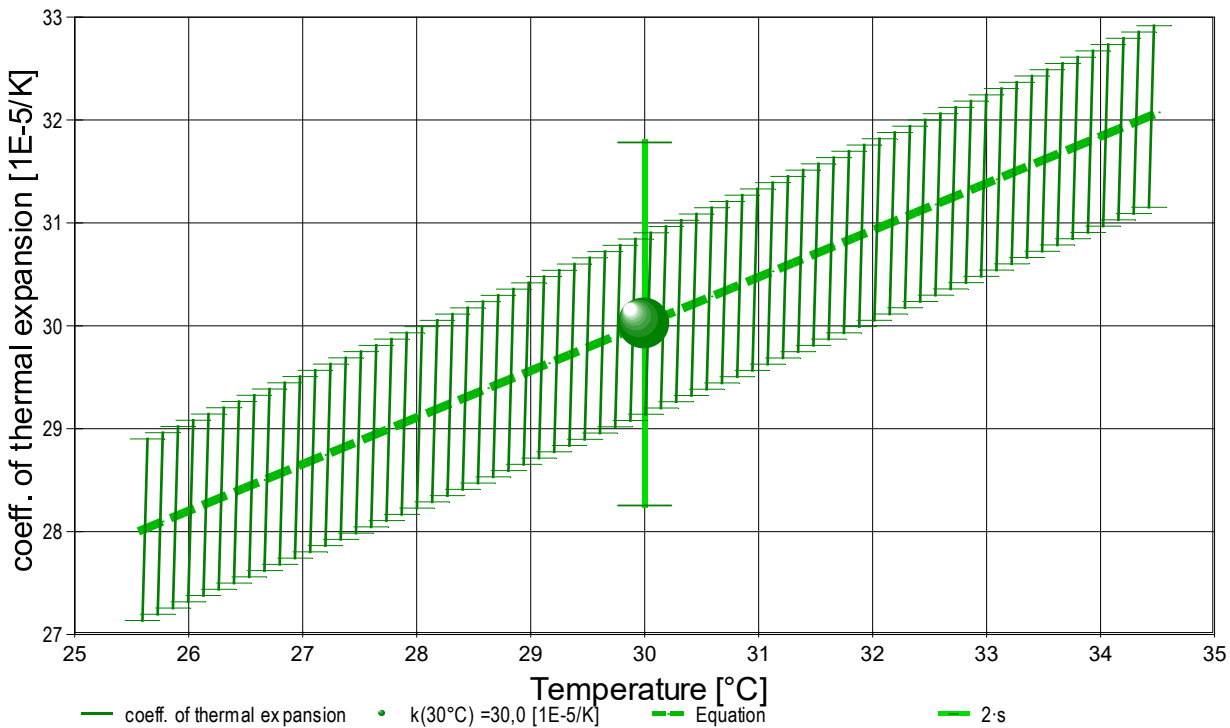
- Das Diagramm 6, "rho-Temp.", zeigt die 17 Dichtemesswerte als Quadratsymbol bei der jeweils beigemessenen Temperatur. Der Angabewert bei 30°C für die Wasser-Probe ist als Kugel abgebildet; der Bereich der Messunsicherheit wird durch gestrichelte Linien ausgewiesen. Der Verlauf der Regressionsfunktion ist als dicke Linie gezeichnet. In Markierungsbreite der Messunsicherheit ist die Referenzfunktion von 'Wasser-' aus der Datenbank abgebildet.

- Diagramm 7. Zeitverlauf der Dichtemesswerte - 'rho-f(t)²'



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

- Diagramm 8: Der Ausdehnungskoeffizient -



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

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

$$\kappa [10^{-5} \cdot K^{-1}] = f(\vartheta [^\circ\text{C}]) = (16,57 + 0,4438 \cdot \vartheta) / (1,0025 - 1,6568 \cdot 10^{-4} \cdot \vartheta - 2,2190 \cdot 10^{-6} \cdot \vartheta^2)$$

Die Bestimmtheit der Gleichung wird aus der Regressionsfunktion zu $\pm 0,9 \cdot 10^{-5} / \text{K}$ angenommen. Bei 30 °C beträgt die relative Zunahme des Koeffizienten 1,5% pro Grad.

- Um das Volumen bzw. eine Volumenänderung für 'Wasser-Probe' bei einer bestimmten Temperatur ϑ im gültigen Temperaturbereich zu berechnen kann mit dem bei der Temperatur ϑ^0 gegebenen Volumen $V_{0\vartheta^0}$ das Volumen $V_{I\vartheta}$ bei der Temperatur ϑ über das entsprechende Verhältnis der Dichten bestimmt werden:

$$V_{I\vartheta} = V_{0\vartheta^0} \cdot (1,0025 - 1,6568 \cdot 10^{-4} \cdot \vartheta^0 - 2,2190 \cdot 10^{-6} \cdot \vartheta^{0^2}) / (1,0025 - 1,6568 \cdot 10^{-4} \cdot \vartheta - 2,2190 \cdot 10^{-6} \cdot \vartheta^2)$$

Tabelle 4: Daten der Dichtemessung

N°	t [min]	ϑ [°C]	ρ [g/cm^3]	H [mm]	ω [s]	$\Delta\rho_\omega$ [g/cm^3]	N Werte & Trend	F _A [mN]	F _{kor.} [mN], TSymb.
1.	1,2	24,995	0,99699	2,448	4,2	-5,8E-6	4 ₅₀ ↗	412,9601	0,0063 ‡
2.	2,0	24,994	0,99702	2,448	5,7	-4,3E-5	6 ₅₁ →	412,9597	0,0073 ‡
3.	2,8	25,231	0,99688	2,448	4,1	-3,2E-5	4 ₅₂ →	412,9668	0,0074 ‡

4.	3,7	26,311	0,99656	2,448	4,1	-3,7E-5	4 ₅₀ ⇌	412,9818	0,0066 ‡
5.	4,6	27,417	0,99631	2,448	3,1	-6,7E-6	3 ₅₀ ↓	412,9930	0,0066 ‡
6.	5,5	28,250	0,99608	2,448	3,3	-1,7E-5	3 ₅₁ ⇌	413,0037	0,0061 ‡
7.	6,3	28,828	0,99591	2,448	3,9	-2,5E-5	4 ₄₉ ⇌	413,0133	0,0073 ‡
8.	7,1	29,223	0,99582	2,448	3,1	-1,3E-5	3 ₅₁ ⇌	413,0156	0,0054 ‡
9.	7,9	29,518	0,99567	2,448	5,5	-4,2E-5	6 ₅₀ ⇌	413,0223	0,0045 ‡
10.	8,8	30,708	0,99528	2,448	4,9	-2,9E-5	5 ₅₀ ↓	413,0440	0,0064 ‡
11.	10,2	33,287	0,99449	2,448	3,3	-2,2E-5	3 ₄₈ ↗	413,0838	0,0072 ‡
12.	11,1	34,371	0,99412	2,448	5,6	-3,6E-5	6 ₄₈ →	413,1043	0,0097 ‡
13.	11,9	35,043	0,99394	2,448	3,9	-1,3E-6	4 ₅₁ ↗	413,1113	0,0076 ‡
14.	12,8	35,113	0,99402	2,448	3,1	2,4E-5	3 ₄₉ ↗	413,1028	0,0046 ‡
15.	13,5	34,320	0,99427	2,448	3,3	1,5E-5	3 ₅₀ ↗	413,0906	0,0044 ‡
16.	14,5	32,947	0,99467	2,448	3,1	2,2E-6	3 ₅₁ ↗	413,0709	0,0040 ‡
17.	15,2	32,054	0,99494	2,448	3,1	-3,4E-6	3 ₅₀ ↗	413,0584	0,0047 ‡

Tabellensymbole: *t* Zeitpunkt [min], *θ* Temperatur [°C], *ρ* Dichte [g/cm³], *H* Positionshöhe der Messkörperunterkante über der Nullhöhe beim Dichtemesswert [mm], *ω* Beobachtungsdauer der aufgezeichneten Auftriebsmessung [s], $\Delta\rho_\omega$ Dichteänderung in der Beobachtungszeit [g/cm³], *N* Anzahl Auftriebsmesswerte ggf. mit Wägwertezahl und Trend anzeigenden Symbolen, *F_A* Gewicht des Messkörpers in der Probe (Roh-wert der Auftriebskraft) [mN], *F_{korr.}* zuvor gemessene Referenzkraft - d.h. bei abgetrenntem Messkörper mit berechneter Korrektur der Auftriebskraft der austauchenden Suspensionslänge [mN].

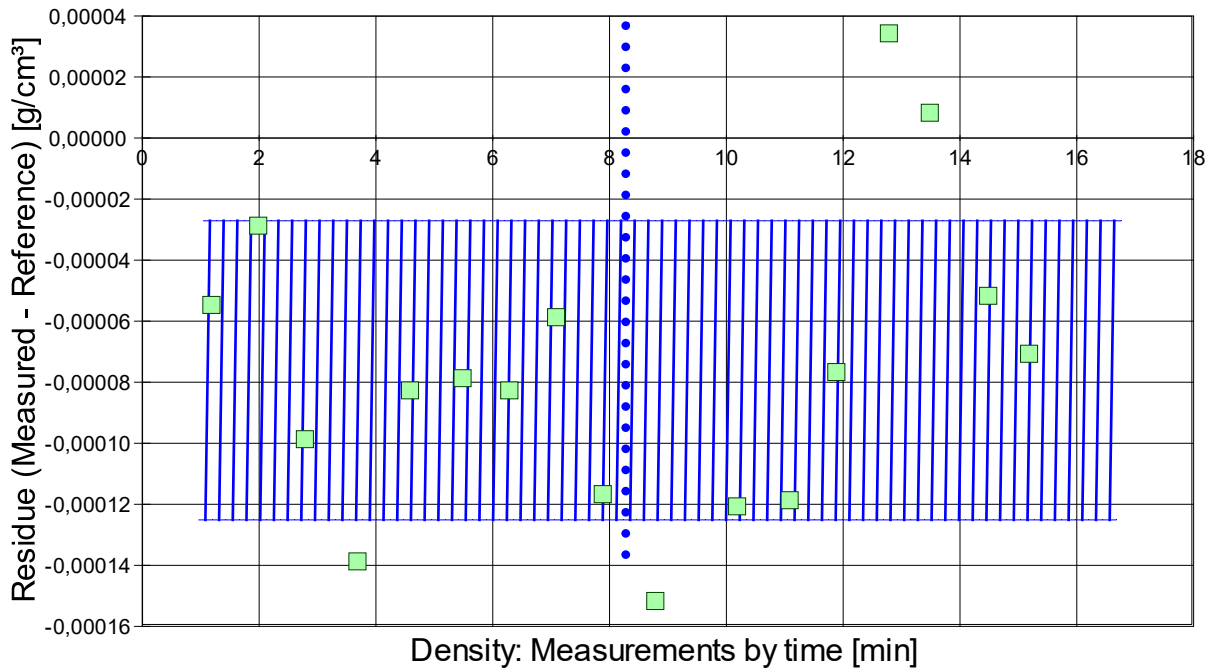
- Die 'Nullhöhe' ist die vertikale Position zu der der Messkörper just auf dem Gefäßboden oder Podest steht (*H*=0mm). Die zu *F_{korr.}* nachgestellten Zeichen '†' oder '‡' symbolisieren die jeweils angewandten Mess- und Korrekturverfahren ('†' für Dichtemesswerte nach klassischem Verfahren, '‡' für absolute Werte mit Drift- und Meniskuseliminierung (Patentverfahren)). '†' steht für 'übertragene Korrekturkraft')

• 5. REFERENZ VERGLEICH

Beurteilung von Viskositäts- und Dichtemessungen anhand der Residuen: Die Differenzen zwischen Messwerten und zur jeweiligen Temperatur berechneten Sollwerten des Referenzeintrags *Wasser* wird in den Diagrammen unten dargestellt. Die Abbildung der Differenzwerte entspricht der zeitlichen Abfolge der Messwerte. Unterhalb zeigt eine tabellarische Aufstellung den Vergleich zum angegebenen Ergebnis.

- **VORSICHT** Die Bedeutung des automatischen Vergleichs mit jeweiligen Referenzwerten ist völlig von der Richtigkeit und Präzision der hinterlegten Stoffdaten abhängig. → *Diagramm 8.*

Referenzabweichung der Dichtemesswerte - 'rho-Residuen'

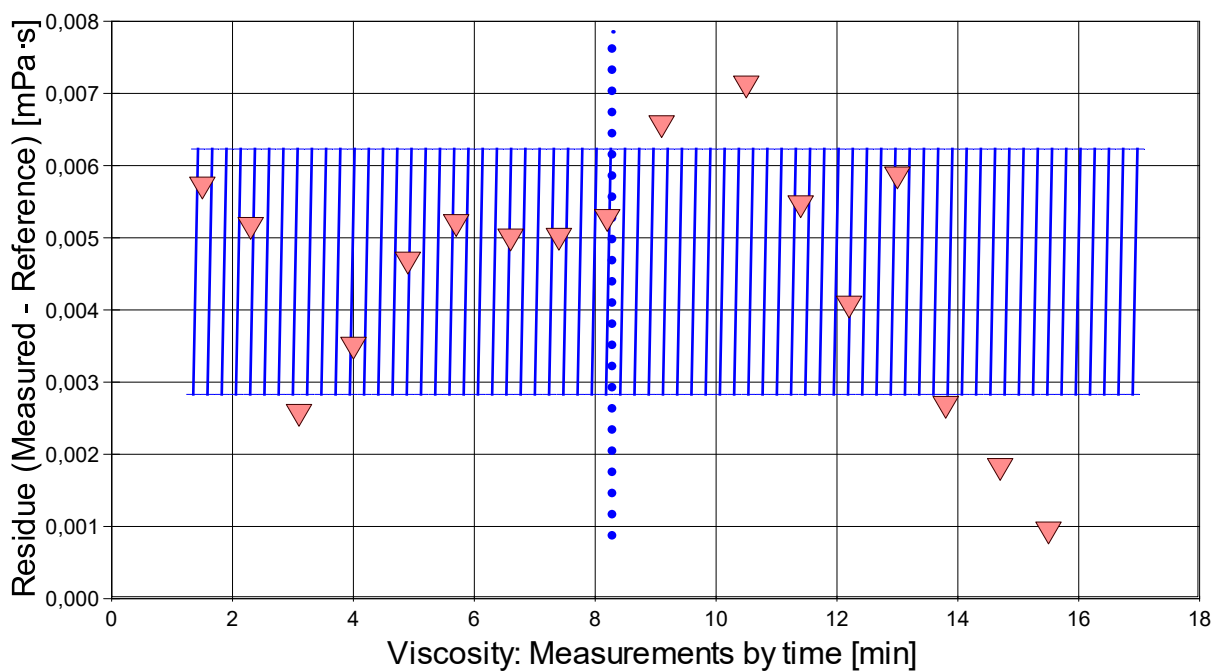


Reference values for 'Wasser' acc. to $f(T[°C])=(99983.952+ 1695.2577 \cdot T -0.79905127 \cdot T^2 -4.6241757E-3 \cdot T^3 +1.0584601E-5 \cdot T^4 -2.8103006E-8 \cdot T^5) / (1e5+ 1688.7236 \cdot T)$

Mean and Standarddev. of Residuals: $-7,61E-5 \pm 4,9E-5$ g/cm³, relative: -76 ppm at a spread of 49 ppm

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

→ *Diagramm 9. Referenzabweichung der Viskositätsmesswerte - 'eta-Residuen'*



Reference values for 'Wasser' acc. to $f(T[^\circ\text{C}])=37.1941 \cdot \text{EXP}(1.35960\text{E}+11/(273.15+T)^4 - 1.44585\text{E}+09/(273.15+T)^3 + 6.04736\text{E}+06/(273.15+T)^2 - 1.02607\text{E}+04/(273.15+T))$
 Mean and Standarddev. of Residuals: 0,00453 \pm 0,0017 mPa·s, relative: +0,57% at a spread of 0,21%

- Das Chart N°10, "eta-Residuen", zeigt temperaturkompensierte Abweichungen der einzelnen Viskositätsmesswerte zum jeweiligen Wert des Referenzwertes in der zeitlichen Sequenz der Messung. In der Diagrammunterschrift ist die Berechnungsfunktion der Referenzwerte angegeben sowie das mittlere Residuum und die Standardabweichung der Residuen, die im Diagramm schraffiert eingezeichnet ist.

• 5.1 Ergebnisvergleich mit der Referenz Wasser bei 30°C

	Referenz	Messung	Δ absolut	Δ relativ	Δ / u
ρ	0,99564	0,99554	-0,00010 g/cm ³	0,1‰	1
$-\Delta\rho/\Delta T$	0,00030	0,00030	$\pm 0,00000$ g/cm ³ ·K ⁻¹	---	@

	Referenz	Messung	Δ absolut	Δ relativ	Δ / u
η	0,7972	0,8015	+0,0043 mPa·s	0,5%	@
$-\Delta\eta/\Delta T$	0,017	0,017	$\pm 0,000$ mPa·s·K ⁻¹	---	@

- Der Ergebnisvergleich mit den Angaben, die in der Referenzdatenbank zu 'WASSER' gefunden wurden, stellt die Werteübereinstimmung dar. Der Unterschied wird als absolute Differenz "Probenmesswert minus Referenzwert" und als relative Abweichung angegeben. Das Symbol η steht für die Messgröße, $-\Delta\eta/\Delta T$ für die absolute Änderung bei einem Grad Temperaturabnahme (bei 30°C); die Zahl zu " Δu " gibt ggf. an, um welchen Faktor die absolute Differenz von Mess- und Referenzwert größer ist als die angenommene Messunsicherheit. Das Zeichen "@" bringt zum Ausdruck, dass bei der Messgröße kein signifikanter Unterschied zwischen Mess- und Referenzwert auftritt.

• 6. ANGABEN ZUR KONFIGURATION

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

Auswertungsverfahren: Standard. Konfigurationstyp DiVA-A^{rorl.}

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

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

Bezugstemperatur: für Abmessungen und Ausdehnungskoeffizienten 25°C.

Kinetische Energie: Faktor Zeta: $\zeta = 1,33$.

Individuelle Werte: Offset-Korrektur: $F_\theta = 0,006$ mN.

- Bedeutung der Offset-Korrektur: eine konstante Messkraftkorrektur, deren Wert von F_z abgezogen wird. Sie ist vom Prüfer zu spezifizieren. Bei sehr niederviskosen Fluiden und kleinsten Schergeschwindigkeiten kann so die Kraft durch den Meniskus an der Suspension korrigiert werden. Die Einführung von F_θ kann auch durch Fließgrenzen begründet sein (Yield Stress: $F_\theta / \text{Mantelfläche} = 0,0031$ Pa), meist aber um den Kontaktwinkel in der Phasengrenze zu korrigieren ($(F_\theta = p \cdot \gamma \cdot \cos\theta; p$ Suspensionsumfang, γ Oberflächenspannung, θ Kontaktwinkel)).

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

Messunsicherheiten des Ergebnisses: Die Unsicherheit der Viskositätsangabe wurde aus dem Mittelwert der relativen Messunsicherheiten der Einzelmessungen zu 1,1% bestimmt; die Messunsicherheit der Dichte ($\pm 0,000082$ g/cm³) stammt von Unsicherheitsangaben zu Messkörpervolumen und -masse sowie der Kraft- und der Temperaturmessung.

- Die Messunsicherheit des einzelnen Viskositätsmesswertes wird aus den folgenden Unsicherheitsquellen bestimmt: 1.: der geometrischen Toleranzangaben zu Messkörperdurchmesser, 2.: zur Länge und 3.: zum Radius des Gefäßes. Individuell aus 4.: der Standardabweichung der Messkraft ($\sigma_{F1/2}$), 5.: der Exzentrizität pauschal zu 0,5% (v.M.), 6.: der Unsicherheit der Kalibrierung zu 0,5% (v.M.), 7.: der Geschwindigkeitsangabe zu 0,1%, 8.: pro Grad Temperaturmessunsicherheit werden 5% (v.M.) angesetzt. - Die Gesamtunsicherheiten einer Messung wird aus der Wurzel der Quadratesumme der Einzelunsicherheiten berechnet; diese sind summarisch zu jeder Einzelmessung angegeben in der Spalte σ_η von Tabelle 3, Detaildaten zur Viskositätsmessung II., und in den jeweiligen Diagrammen eingezeichnet.

Temperaturangaben beziehen sich auf die Skala der ITS-90. **Standardabweichungen:** Verschiedentlich werden Regressionsfunktionen mit Standardabweichungen bzw. Varianzen qualifiziert. Diese Angaben werden berechnet aus der Summe der Quadrate der Abweichungen der Einzelwerte zu jeweils berechneten Funktionswerten dividiert durch die Anzahl der Werte weniger 1. Sofern

Programm

Data created during execution of the IMPro "DiVA-A1", type 5/0. Automatic self-repetition of the IMPro - the 2. Repetition. IMPro break by user in command line N°955.

Prüfmittel

Das Wägesystem (WZA224) wurde 0,5 Stunden vor dieser Messung von *Labor* justiert.

IMETER ID23903733: Technische Daten: Auflösung des Wägesystems 0,1 mg, Messunsicherheit (Linearität) 0,2 mg, Dichte der Justiermasse ρ_{cal} 8,000 g/cm³, Luftdichte ρ_{air} vgl. Tabelle unten; Schwerebeschleunigung g 9,80769 m/s². Pt100-Temperaturmessung: Auflösung 0,001[K], Messunsicherheit ±0,01[K], R° 100,0018[Ohm], AutoCal 60[min] (BN° 3, -10/100°C, 4S, FS15, Offset: -0,0361). Die Messauflösung der sekundären Temperaturmessung beträgt 0,01 K, die Unsicherheit 0,03 K. Akquisitions-Softwareversion IMETER 7.0.52, LizenzN° *3037-4759*, Windows 6.2-Betriebssystem auf PC Ser.N°6995684 (C, SSD).

Meteorologische Angaben, Luftdichte:

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

Obige Zusammenstellung gibt die Aufzeichnung der Atmosphärendaten für den Aufstellort wieder; darin bedeuten ϕ relative Luftfeuchte (r.H.), T_a Lufttemperatur und p_a absoluter Luftdruck, ρ_{air} die Luftdichte; Die Luftdichte wird dabei aus den Druck-, Temperatur- und Luftfeuchtwerten berechnet.

Kommentar/Bewertung/Interpretation:

Bei CS-Messungen sollten eigentlich keine kurzfristigen Viskositätsänderungen zur Messung auftreten - gleichwohl führt die bedeutende Temperaturänderung im vorliegenden Aufbau sogar zu keinen gravierenden Störungen in der Viskositätsbestimmung und auch nicht in der statischen Auftriebsmessung für die Dichte. Die Anwendung ist unerwartet robust.

"Nachtägliche Anmerkungen" sind Anmerkungen, die nach Abschluss des Messablaufs angefügt wurden.