

Zur Dichte des Standardmeerwassers

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik
der Universität Rostock

vorgelegt von

Hannes Schmidt, geboren am 30. November 1983 in Rostock

aus Rostock

Rostock, 2019

https://doi.org/10.18453/rosdok_id00002619



Dieses Werk ist lizenziert unter einer
Creative Commons Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0
International Lizenz.

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Egon Hassel, Universität Rostock
Prof. Dr.-Ing. habil. Mathias Paschen, Universität Rostock
Dr.-Ing. Steffen Seitz, Physikalisch-Technische Bundesanstalt Braunschweig

Jahr der Einreichung: 2019

Jahr der Verteidigung: 2019

Kurzfassung

In der Ozeanografie wird die Meerwasserdichte aus in situ Messungen der Salinität, der Temperatur und des Drucks mit Zustandsgleichungen bestimmt, um Tiefseeströmungen zu simulieren. Die Standardzustandsgleichungen TEOS-10 und EOS-80 beruhen auf 40 Jahre alten Dichtemessungen an Standardmeerwasser, deren Messunsicherheiten nach dem damaligen Wissensstand abgeschätzt worden waren. Validierte Dichtemessungen mit ähnlicher Unsicherheit wurden seitdem nicht mehr durchgeführt.

In dieser Dissertation werden neue hochgenaue Dichtemessungen an Standardmeerwasser beschrieben. Zunächst wird die Substitutionsmethode mit Biegeschwingerdensimetern umrissen. Dann werden Korrekturen vorgestellt, mit denen die Substitutionsdichten auf eine einheitliche isotopische und chemische Zusammensetzung berichtigt wurden. Schließlich wird eine Dichtezustandsgleichung präsentiert, die mithilfe der korrigierten Substitutionsdichten entwickelt wurde. Die Validierung mit der neuen Dichtezustandsgleichung zeigt, dass die Unsicherheit in der Dichte des TEOS-10 (und EOS-80) sowie die einiger zugrunde liegender Dichtemessungen unterschätzt werden.

Vorerst sollte die Meerwasserdichte mit der neuen Zustandsgleichung bestimmt werden. Perspektivisch ist die Standardzustandsgleichung TEOS-10 zu revidieren.

Abstract

In oceanography, for simulation of deep-sea currents, the seawater density is determined from in situ measurements of salinity, temperature, and pressure using equations of state. The standard equations TEOS-10 and EOS-80 are based on 40-year-old density measurements obtained from standard seawater, whereof the measurement uncertainties had been estimated according to the knowledge at that time. Since then, validated measurements with comparable uncertainty have not been carried out.

In this dissertation, new highly accurate density measurements obtained from standard seawater are reported. First, the substitution method using vibrating-tube densimeters is outlined. Then, corrections are described, whereby the substitution densities were rectified to a uniform isotopic and chemical composition. Finally, a density equation of state is presented, which was developed using the corrected substitution densities. The validation using the new density equation of state suggests that the uncertainty in density of TEOS-10 (and EOS-80) and that of some of the underlying density measurements are underestimated.

Temporarily, the seawater density should be determined using the new equation of state. Prospectively, the standard equation of state TEOS-10 should be revised.

Vorwort

Meine Forschung dient der gesellschaftlichen Entwicklung hin zu einer nachhaltigen Zukunft, die weniger von existenziellen Fragen getrieben wird. Als Ingenieur möchte ich energie-, umwelt- und zunehmend klimafreundliche Technologien mitentwickeln. Mein Fokus liegt auf der Analyse thermodynamischer Fluideigenschaften.

Am Fachbereich Thermophysikalische Größen der Abteilung Chemische Physik und Explosionsschutz der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig entwickelte ich die Messapparatur und führte die Messungen zur vorliegenden Dissertation durch.

Am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik der Universität Rostock schloss ich die Auswertung und Diskussion ab.

Ich möchte allen, die mir Hilfe zuteilwerden ließen, an dieser Stelle recht herzlich danken.

Zuvorderst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. E. Hassel für seine fortwährende wissenschaftliche und methodische Unterstützung. Herrn Prof. Dr.-Ing. M. Paschen danke ich für seine konstruktiven Anmerkungen und Herrn Dr.-Ing. S. Seitz für das in mich gesetzte Vertrauen.

Herrn Dr. H. Wolf danke ich für seine Impulse und anschaulichen Erklärungen. Herrn Dr.-Ing. J. Safarov gebührt Dank für die stete Hilfsbereitschaft und Herrn Dr. S. Müller für das Korrekturlesen. Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. G. Budéus vom Alfred-Wegener-Institut Bremerhaven für sein Engagement und den regen Dialog.

Herrn D. Gatzemeier danke ich für seine außerordentliche Sorgfalt bei der Durchführung der Messungen mit dem Wägedensimeter und Herrn K.-H. Metzinger für seine Unterstützung beim Aufbau der Messapparatur. Den Herren S. Heinsch, P. Widera und F. Lorenz danke ich für die kollegiale Atmosphäre.

Allen anderen noch nicht genannten Mitarbeitern des Fachbereichs Thermophysikalische Größen und des Lehrstuhls für Technische Thermodynamik bin ich für die angenehme Zeit dankbar.

Hannes Schmidt

Rostock, 2019

Inhalt

Tabellen & Abbildungen	IX
Symbole & Abkürzungen.....	XI
1 Einleitung	1
2 Zustandsgleichungen des Standardmeerwassers.....	3
2.1 Salinität und Standardmeerwasser	3
2.2 Standardzustandsgleichung TEOS-10.....	5
2.2.1 Atmosphärendruckdichte	5
2.2.2 Hochdruckdichte.....	11
2.3 Standardzustandsgleichung EOS-80	14
2.4 Zustandsgleichung von Millero & Huang	14
3 Entwicklung des Substitutionsdensimeters	17
3.1 Biegeschwingerdensimeter	17
3.1.1 Ideales Densimeter.....	17
3.1.2 Atmosphärendruckdensimeter 5000 M.....	18
3.1.3 Hochdruckdensimeter HP	22
3.2 Substitutionsmethode	24
3.3 Substitutionsdensimeter für Atmosphärendruck.....	28
3.3.1 Planung.....	28
3.3.2 Entwicklung.....	29
3.3.2.1 Wasserreferenz.....	29
3.3.2.2 Aufbau.....	29
3.3.2.3 Steuerung.....	35
3.3.2.4 Füllung	36
3.3.2.5 Messung.....	37
3.3.2.6 Berechnung.....	39
3.3.3 Charakterisierung.....	39
3.3.3.1 Wasserreferenz.....	39
3.3.3.2 Justierung.....	44
3.3.3.3 Wiederholbarkeit	45
3.3.3.4 Messunsicherheit.....	45
3.3.4 Validierung.....	48
3.3.4.1 Hydrostatisches Wägedensimeter	48
3.3.4.2 Materialien.....	49
3.3.4.3 Durchführung	49
3.3.4.4 Auswertung	50
3.3.4.5 Diskussion.....	54

3.4	Substitutionsdensimeter für Hochdruck.....	57
3.4.1	Planung.....	57
3.4.2	Entwicklung.....	58
3.4.2.1	Aufbau.....	58
3.4.2.2	Steuerung.....	61
3.4.2.3	Füllung.....	62
3.4.2.4	Messung.....	63
3.4.2.5	Berechnung.....	65
3.4.3	Charakterisierung.....	65
3.4.3.1	Justierung.....	65
3.4.3.2	Wiederholbarkeit.....	73
3.4.3.3	Messunsicherheit.....	73
3.4.4	Validierung.....	75
4	Bestimmung der Standardmeerwasserdichte.....	79
4.1	Salinitätsmessungen.....	79
4.1.1	Salinität 35 ‰.....	79
4.1.2	Salinität < 35 ‰.....	79
4.1.3	Salinität > 35 ‰.....	81
4.2	Dichtemessungen.....	82
4.3	Dichtekorrekturen.....	83
4.3.1	Isotopische Wasserzusammensetzung.....	83
4.3.2	Chemische Salzzusammensetzung.....	85
4.3.3	Luftsättigung.....	90
5	Entwicklung der Dichtezustandsgleichung.....	95
5.1	Physikalisches Modell.....	95
5.2	Atmosphärendruckdichte.....	96
5.2.1	Datenaufbereitung.....	96
5.2.2	Koeffizientenanpassung.....	99
5.2.3	Konsistenz.....	101
5.3	Hochdruckdichte.....	103
5.3.1	Datenaufbereitung.....	103
5.3.2	Koeffizientenanpassung.....	104
5.3.3	Konsistenz.....	105
6	Validierung der Standardzustandsgleichung TEOS-10.....	109
6.1	Atmosphärendruckdichte.....	109
6.2	Hochdruckdichte.....	114
7	Fazit.....	119
	Referenzen.....	121
	Anhang.....	129

Tabellen

Tab. 2.1	Dichtemessungen für TEOS-10 bei Atmosphärendruck	5
Tab. 2.2	Dichtemessungen für TEOS-10 bei Hochdruck.....	11
Tab. 3.1	Standardzustandsgleichungen für Wasser	26
Tab. 3.2	Komponenten des Substitutionsdensimeters für Atmosphärendruck.....	34
Tab. 3.3	Messunsicherheit in der absoluten Substitutionsdichte für Atmosphärendruck	47
Tab. 3.4	Gegenüberstellung der hydrostatischen Wägedensimeter für Salzwasser ...	54
Tab. 3.5	Komponenten des Substitutionsdensimeters für Hochdruck.....	59
Tab. 3.6	Messunsicherheit in der absoluten Substitutionsdichte für 65 MPa.....	75
Tab. 3.7	Messunsicherheit in der relativen Substitutionsdichte für 65 MPa.....	75
Tab. 4.1	Isotopenanreicherung in Standardmeerwasser.....	85
Tab. 4.2	Siliziummolalität und Dichteänderung des Standardmeerwassers.....	87
Tab. 4.3	Siliziummolalität des verdünnten Standardmeerwassers	88
Tab. 4.4	Referenzzusammensetzung der Atmosphäre für die Luftsättigung.....	90
Tab. 4.5	Messungen der Meerwasserdichteänderung durch gelösten Kohlenstoff	92
Tab. 5.1	Reduzierte Koeffizienten $a_{i,j}$ der Dichtezustandsgleichung $\Delta\rho_0(p_0)$	101
Tab. 5.2	Reduzierte Koeffizienten $b_{i,j,k}$ der Dichtezustandsgleichung $\Delta\Delta\rho_0(p)$	104
Tab. 6.1	Konsistenz der Dichtemessungen für TEOS-10 bei Atmosphärendruck	113
Tab. 6.2	Konsistenz der Dichtemessungen für TEOS-10 bei Hochdruck	117
Tab. 7.1	Dichtezustandsgleichung und Standardzustandsgleichung TEOS-10.....	120

Abbildungen

Abb. 2.1	Salinität, Temperatur und Druck in den Ozeanen.....	3
Abb. 2.2	Standardmeerwasser von 1902, 1979 und 2007.....	4
Abb. 2.3	Residuen der Dichtezustandsgleichung von Millero <i>et al.</i> (1976)	6
Abb. 2.4	Residuen der Dichtezustandsgleichung für 35 ‰ von Poisson <i>et al.</i> (1980)	7
Abb. 2.5	Residuen der gemeinsamen Dichtezustandsgleichung für 35 ‰	8
Abb. 2.6	Residuen der TEOS-10-Atmosphärendruckdichte	10
Abb. 2.7	Residuen der TEOS-10-Hochdruckdichte	13
Abb. 2.8	Dichtedifferenz zwischen Millero & Huang (2009) und EOS-80	15
Abb. 3.1	Messzelle des idealen Biegeschwingerdensimeters	17
Abb. 3.2	Messzelle des Biegeschwingerdensimeters 5000 M	19
Abb. 3.3	Dämpfungskorrektur der Biegeschwingerdensimeter 5000 M und HP.....	21
Abb. 3.4	Schematischer Ausschnitt der Messzelle des Biegeschwingerdensimeters HP	23
Abb. 3.5	Veranschaulichung des Substitutionsprinzips mit einer Temperaturabweichung	24
Abb. 3.6	Gemessene und „wahre“ Dichte eines Densimeters	25
Abb. 3.7	Biegeschwingerdensimeter mit Probenwechsler.....	30
Abb. 3.8	Biegeschwingerdensimeter mit T-Ventilsystem.....	31
Abb. 3.9	Substitutionsdichtemessung mit dem T-Ventilsystem bei Atmosphärendruck	32
Abb. 3.10	Substitutionsdensimeter für Atmosphärendruck (Schema).....	33
Abb. 3.11	Substitutionsdensimeter für Atmosphärendruck (Foto).....	34
Abb. 3.12	Steuerprogramm nach einer automatischen Messung bei Atmosphärendruck	35

Abb. 3.13	Füllprozedur des 3T-Ventilsystems.....	37
Abb. 3.14	Substitutionsdichtemessung mit dem 3T-Ventilsystem bei Atmosphärendruck	38
Abb. 3.15	Dichteanstieg des Wassers durch Isotopenanreicherung beim Sieden	40
Abb. 3.16	Luftsättigung des Reinstwassers nach dem Abkühlen	42
Abb. 3.17	Dichtedifferenz zwischen Reinstwasser mit 20 % und 100 % Luftsättigung ...	42
Abb. 3.18	Luftsättigungskorrektur der Referenzdichte des Reinstwassers	43
Abb. 3.19	Wiederholungsmessungen bei Atmosphärendruck	46
Abb. 3.20	Messunsicherheit in der Substitutionsdichte für Atmosphärendruck.....	47
Abb. 3.21	Hydrostatisches Wägedensimeter	48
Abb. 3.22	Dichtedifferenz zwischen dem Wägedensimeter und der Wasserreferenzdichte	51
Abb. 3.23	Dichtemessungen an Natriumchloridlösungen mit dem Wägedensimeter...	52
Abb. 3.24	Dichtedifferenz zwischen dem Substitutions- und Wägedensimeter.....	53
Abb. 3.25	Substitutionsdensimeter für Hochdruck (Schema).....	59
Abb. 3.26	Substitutionsdensimeter für Hochdruck (Foto).....	60
Abb. 3.27	Druckregelung während einer automatischen Messung bei Hochdruck.....	62
Abb. 3.28	Druckverlauf einer Dichtemessreihe für Hochdruck.....	63
Abb. 3.29	Substitutionsdichtemessung bei Hochdruck	64
Abb. 3.30	Residuen der Dichtejustierung für Atmosphärendruck.....	66
Abb. 3.31	Residuen der Dichtejustierung für Hochdruck.....	68
Abb. 3.32	Dichtedifferenz zwischen dem Hochdruckdensimeter und Schilling <i>et al.</i> (2008)	69
Abb. 3.33	Temperaturjustierung des Hochdruckdensimeters	70
Abb. 3.34	Wiederholungsmessungen bei Hochdruck	72
Abb. 3.35	Messunsicherheit in der Substitutionsdichte für Hochdruck.....	74
Abb. 3.36	Validierung des Substitutionsdensimeters für Hochdruck	76
Abb. 4.1	Kalibrierdifferenz der Leitfähigkeitssalinität	80
Abb. 4.2	Dichteänderung durch Wasserisotopenabreicherung während der Produktion	84
Abb. 4.3	Siliziummolalität des Standardmeerwassers während der Lagerung	86
Abb. 4.4	Dichteänderung des Standardmeerwassers während der Lagerung.....	89
Abb. 4.5	Dichteänderung aufgrund der Luftsättigung während der Messung.....	91
Abb. 5.1	Datenerweiterung für die Dichtezustandsgleichung $\Delta\rho_0$	97
Abb. 5.2	Residuen der Dichtezustandsgleichung $\Delta\rho_0(p_0)$	98
Abb. 5.3	Unsicherheit der Dichtezustandsgleichung $\Delta\rho(p_0)$	100
Abb. 5.4	Differenz zwischen Substitutionsdichten und $\Delta\rho(p_0)$ für 2 ‰ und 1 °C ...	102
Abb. 5.5	Residuen der Dichtezustandsgleichung $\Delta\Delta\rho_0(p)$	104
Abb. 5.6	Unsicherheit der Dichtezustandsgleichung $\Delta\Delta\rho(p)$	106
Abb. 5.7	Differenz zwischen Substitutionsdichten und $\Delta\Delta\rho(p)$ für 2 ‰.....	107
Abb. 6.1	Dichtedifferenz zwischen TEOS-10 und $\Delta\rho_0(p_0)$	110
Abb. 6.2	Flotationsdensimetermessungen von Millero <i>et al.</i> (1976)	111
Abb. 6.3	Dichtedifferenz zwischen TEOS-10 und $\Delta\Delta\rho_0(p)$	115
Abb. 6.4	Dichtedifferenz zwischen Chen & Millero (1976) und $\Delta\Delta\rho_0(p)$	116
Abb. 6.5	Dichtedifferenz zwischen Belogolskii <i>et al.</i> (1999) und IAPWS-95	118
Abb. 6.6	Dichtedifferenz zwischen Del Grosso & Mader (1972) und $\Delta\rho_0(p)$	118
Abb. 6.7	Dichtedifferenz zwischen Bradshaw & Schleicher (1970) und $\Delta\rho_0(p)$	118

Symbole

Physik und Chemie

A	Fläche	Γ	Adiabater Temperaturgradient
D	Dämpfung, Federkonstante	α	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
E	Elastizitätsmodul	γ	Kompressibilität
F	Kraft	δ	Isotopanreicherung
I	Stromstärke	η	Kinematische Viskosität
K	Reaktionskonstante	λ	Elektrolytische Leitfähigkeit
M	Molmasse, Gegenmasse	μ	Magnetische Permeabilität
R	Radius, Leitfähigkeitsverhältnis	ν	Querdehnungszahl
S	Praktische Salinität	π	Dimensionsloser Druck
T	Temperatur	ρ	Dichte
V	Volumen	σ	„Dimensionslose“ praktische Salinität
b	Molalität	τ	Dimensionslose Temperatur, Periodendauer
c	Schallgeschwindigkeit, Konzentration	φ	Sättigung
d	Durchmesser	χ	Magnetische Volumenssuszeptibilität
f	Frequenz, Helmholtz-Potenzial		
g	Fallbeschleunigung, Gibbs-Potenzial		
k	Reaktionsratenkonstante		
m	Masse		
n	Stoffmenge		
p	Druck		
t	Zeit		
v	Spezifisches Volumen		
w	Masseanteil		

Statistik und Unsicherheit

N	Anzahl der Modelleingangsgrößen	Δ	Residuum
U	Unsicherheit für $p = 95,45\%$	μ	Erwartungswert
c	Sensitivität	ν	Freiheitsgrade
k	Deckungsfaktor	ν_{Eff}	Effektive Freiheitsgrade
$k_{\bar{y}}$	Korrekturfaktor für $\sigma_{\bar{y}}$	σ	Standardabweichung
k_y	Korrekturfaktor für σ_y	$\sigma_{\bar{y}}$	Standardabweichung des Mittelwertes
n	Stichprobenumfang	σ_y	Standardabweichung der Stichprobe
p	Wahrscheinlichkeit		
r	Pearson-Bravais-Korrelationskoeffizient		
u	Kombinierte Unsicherheit		
x	Modelleingangsgröße bzw. Schätzwert		
y	Modellausgangsgröße bzw. Schätzwert		

Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Anh.	Anhang
Gl.	Gleichung
Kap.	Kapitel
Tab.	Tabelle

BIPM	<i>Bureau Internationale des Poids et Mesures</i>
BSD	Biegeschwingerdensimeter
DZG	Dichtezustandsgleichung
EOS-80	<i>Equation of State of Seawater 1980</i>
HWD	Hydrostatisches Wägedensimeter
IAPSO	<i>International Association for the Physical Sciences of the Oceans</i>
IAPWS	<i>International Association for the Properties of Water and Steam</i>
ICES	<i>International Council for the Exploration of the Sea</i>
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i>
IPTS-68	Internationale Praktische Temperaturskala von 1968
ITS-90	Internationale Temperaturskala von 1990
JPOTS	<i>Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards</i>
NMIJ	<i>National Metrology Institute of Japan</i>
PSS-78	Praktische Salinitätsskala von 1978
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
SDA	Substitutionsdensimeter für Atmosphärendruck
SDH	Substitutionsdensimeter für Hochdruck
SI	<i>Système International d'Unités</i>
TEOS-10	<i>Thermodynamic Equation of Seawater 2010</i>
UNESCO	<i>United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization</i>
VSMOW	<i>Vienna Standard Mean Ocean Water</i>

1 Einleitung

In den kommenden Jahrzehnten wird das globale Klima tiefgreifende Veränderungen erfahren, über die zuverlässige Prognosen zu stellen sind. Im Klimasystem fungieren die Ozeane als globales Speicher- und Transportsystem für Kohlendioxid und Wärme. Die Temperaturverteilung der Erde wird durch den Wärmetransport mit Meeresströmungen stark beeinflusst. Die treibenden Kräfte der Tiefseeströmungen sind Druckgradienten, die durch Dichtegradienten verursacht werden. Die Dichtegradienten sind wiederum durch Temperatur- und Salzgradienten bedingt.

Neben Temperatur und Salinität ist die *in situ* Dichte essenziell, um Tiefseeströmungen zuverlässig zu simulieren. Die Dichte wird bis heute nicht direkt gemessen, sondern indirekt aus Messungen der Temperatur, der Salinität und des Drucks mithilfe von Zustandsgleichungen errechnet.

Die *Thermodynamic Equation of Seawater 2010* (TEOS-10) wurde durch die *Intergovernmental Oceanographic Commission*, das *Scientific Committee on Oceanographic Research* und die *International Association for the Physical Sciences of the Oceans* (UNESCO-IOC, SCOR & IAPSO, 2010) zur Standardzustandsgleichung für Meerwasser erklärt und ist in den wichtigsten Klima-Ozeanmodellen (NEMO, MOM6 usw.) implementiert. Die *Equation of State of Seawater 1980* (EOS-80), die durch das *Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards* (UNESCO *et al.*, 1981) verabschiedet worden war, wurde zwar offiziell abgelöst, doch wird noch als Option in den Klima-Ozeanmodellen angeboten.

TEOS-10 und EOS-80 basieren auf teils denselben 40 Jahre alten Dichtemessungen an sogenanntem Standardmeerwasser, deren Messunsicherheiten nach dem damaligen Wissensstand abgeschätzt worden waren. Validierte Dichtemessungen mit ähnlicher Unsicherheit wurden seitdem nicht mehr durchgeführt. In dieser Dissertation werden neue hochgenaue Dichtemessungen an Standardmeerwasser beschrieben, mit denen die Unsicherheit in der Dichte des TEOS-10 nach heutigem Wissensstand zu validieren und, wo möglich, zu minimieren ist.

Zunächst werden im zweiten Kapitel die Zustandsgleichungen des Standardmeerwassers und zugrunde liegende Dichtemessungen vorgestellt sowie deren Messunsicherheiten hinterfragt. Im dritten Kapitel wird auf die Entwicklung und Validierung der Substitutionsmethode mit Biegeschwingerdensimetern¹ eingegangen, mit der die neuen Dichtemessungen an Standardmeerwasser durchgeführt wurden. Die Bestimmung der Standardmeerwasserdichte², die im vierten Kapitel behandelt wird, umfasst Salinitätsmessungen und nachträgliche Dichtekorrekturen aufgrund von Kompositionsänderungen während der Herstellung, Lagerung und Messung. Im fünften Kapitel wird eine neue Dichtezustandsgleichung² präsentiert, die mit den korrigierten Dichtemessungen entwickelt wurde, bevor schließlich im sechsten Kapitel die Standardzustandsgleichung TEOS-10 zu validieren² ist.

¹ Das Substitutionsdensimeter wurde publiziert: Schmidt *et al.* (2013, 2015, 2016).

² Die Dichtezustandsgleichung wurde publiziert: Schmidt (2017) und Schmidt *et al.* (2018).

Diese Seite wurde absichtlich leer gelassen.

2 Zustandsgleichungen des Standardmeerwassers

Im Schrifttum sind drei Zustandsgleichungen der Standardmeerwasserdichte dokumentiert, deren Unsicherheiten mit 10 g m^{-3} für den Atmosphärendruck $p_0 \approx 0,1 \text{ MPa}$ und 20 g m^{-3} für Hochdruck, $0,1 \text{ MPa} < p \leq 100 \text{ MPa}$, angegeben wurden. In diesem Kapitel werden die Zustandsgleichungen hinsichtlich ihrer metrologischen Konsistenz analysiert.

2.1 Salinität und Standardmeerwasser

Unter Salinität wird weithin die in Meerwasser gelöste Salzmasse in g pro kg verstanden. In den Ozeanen wird die Salinität neben der Temperatur und dem Druck gemessen, um daraus thermodynamische Eigenschaften abzuleiten, da diese in situ nicht ausreichend genau gemessen werden können. In den offenen Ozeanen ist die Salinität $\approx 35 \text{ g kg}^{-1}$. Die Temperatur variiert oberflächennah zwischen $-2 \text{ }^\circ\text{C}$ und mehr als $30 \text{ }^\circ\text{C}$, jedoch geringer mit zunehmender Tiefe. In 10 000 m Tiefe werden Drücke von 100 MPa erreicht. Die Dichte variiert vor allem mit dem Druck (\rightarrow Abb. 2.1).

Das Prinzip der konstanten Proportionen nach Marcet (1819) besagt, dass die Mengenverhältnisse der gelösten Salze unabhängig von der Salinität konstant sind. Das Prinzip gilt in den offenen Ozeanen für mehr als 99 % der gelösten Salze. Variationen in dem 1 % der gelösten Salze, für die das Prinzip nicht gilt, bewirken oberflächennahe Variationen in der Meerwasser-

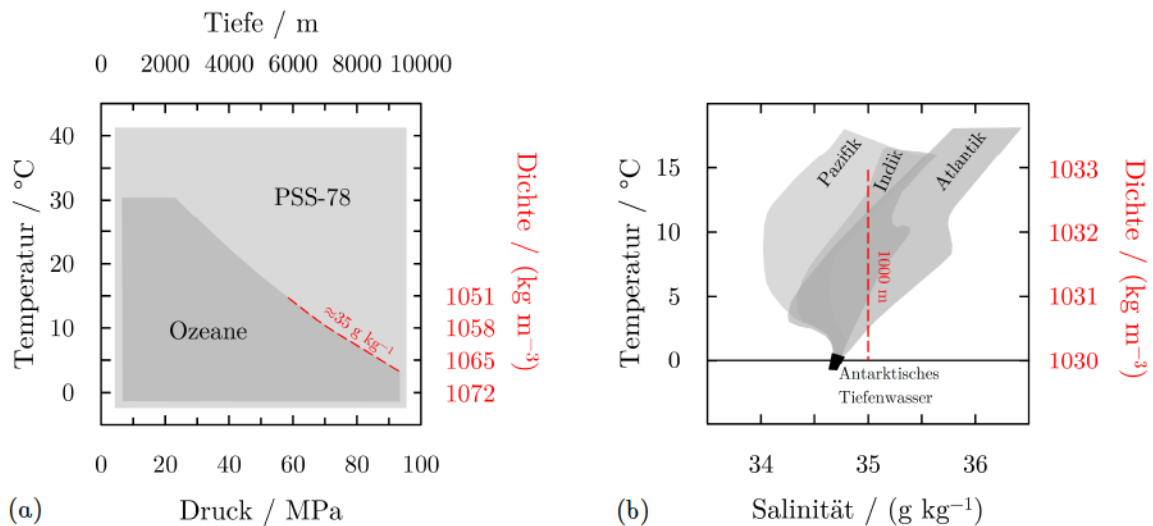


Abb. 2.1. Salinität, Temperatur und Druck in den Ozeanen. *a. Temperatur und Druck (reproduziert nach Chen & Millero, 1976).* In den Ozeanen kommen Temperaturen von $-2 \text{ }^\circ\text{C}$ bis über $30 \text{ }^\circ\text{C}$ und Drücke bis zu 100 MPa vor. Die PSS-78 deckt diese Temperaturen und Drücke vollständig ab. *b. Salinität und Temperatur in Tiefen ab 100 m (reproduziert nach Sverdrup et al., 1942).* In den offenen Ozeanen betragen die Salinität zwischen 34 g kg^{-1} und 37 g kg^{-1} und die Temperatur zwischen $-2 \text{ }^\circ\text{C}$ und $18 \text{ }^\circ\text{C}$. Regional und oberflächennah werden Salinitäten und Temperaturen außerhalb dieser Intervalle erreicht. Die Dichte variiert um $\pm 1 \text{ kg m}^{-3}$ mit Salinitäten von 34 g kg^{-1} bis 37 g kg^{-1} , um $\pm 2 \text{ kg m}^{-3}$ mit Temperaturen von $-2 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $18 \text{ }^\circ\text{C}$ und um $\pm 20 \text{ kg m}^{-3}$ mit Drücken bis zu 100 MPa .

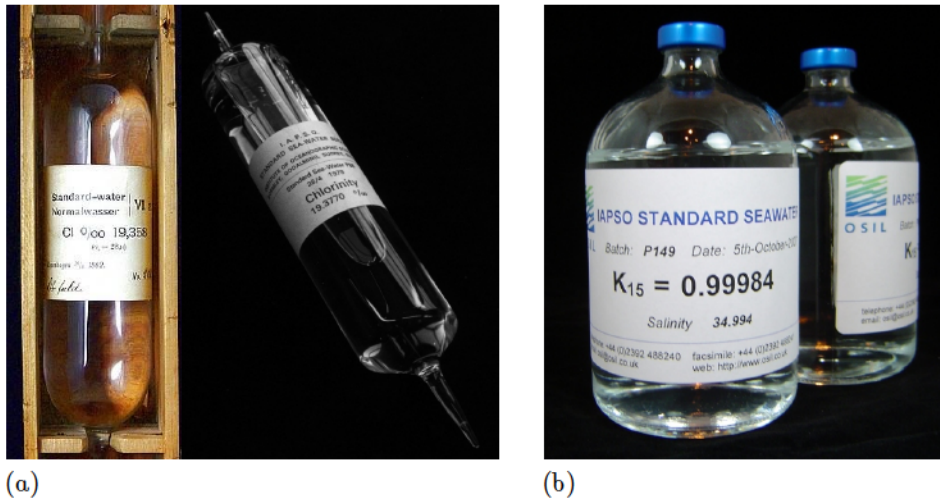


Abb. 2.2. Standardmeerwasser. *a.* 1902 und 1979. Bis 1980 diente Standardmeerwasser als Chlorinitätsstandard, mit dem die Salinität lediglich über das Chlorid bestimmt wurde. *b.* 2007. Seit 1980 dient Standardmeerwasser als Leitfähigkeitsstandard, mit dem die Salinität anhand fast aller gelösten Salze ermittelt wird. © Ocean Scientific International Ltd. Alle Rechte vorbehalten.

dichte um bis zu $\pm 100 \text{ g m}^{-3}$. Da es bis heute nicht möglich ist, die Salinität direkt und ausreichend genau zu messen, wird die Praktische Salinitätsskala PSS-78 (UNESCO *et al.*, 1981) genutzt. Die PSS-78 ist eine Sammlung von Vorschriften zur Bestimmung einer theoretischen Hilfsgröße, der sogenannten praktischen Salinität. Diese wird aus Messungen der Meerwasserleitfähigkeit relativ zu Leitfähigkeitsstandards berechnet. Die praktische Salinität S ist definiert als:

$$\frac{S}{\text{‰}} = 0,0080 - 0,1692 \cdot K_{15}^{\frac{1}{2}} + 25,3851 \cdot K_{15} + 14,0941 \cdot K_{15}^{\frac{3}{2}} - 7,0261 \cdot K_{15}^2 + 2,7081 \cdot K_{15}^{\frac{5}{2}}, \quad (2.1)$$

mit $K_{15} = \lambda(15 \text{ °C})/\lambda_{\text{KCl}}(15 \text{ °C})$, wobei λ die Leitfähigkeit des Meerwassers und λ_{KCl} die Leitfähigkeit einer wässrigen Kaliumchloridlösung und Atmosphärendruck sind. Die Leitfähigkeit der Kaliumchloridlösung ist durch einen Kaliumchloridanteil von $32,4356 \text{ g kg}^{-1}$ festgelegt. Die Lösung dient als Leitfähigkeitsreferenz für das Meerwasser. Für $K_{15} = 1$ ist die Leitfähigkeit des Meerwassers gleich der der Kaliumchloridlösung. Die praktische Salinität beträgt dann 35 ‰. Das bedeutet, dass jedes Meerwasser, das bei 15 °C dieselbe Leitfähigkeit wie die Lösung aufweist, die praktische Salinität 35 ‰ besitzt. Die 35 ‰ orientieren sich historisch bedingt an 35 g gelöstem Salz je 1 kg Meerwasser.

Da die Meerwasserleitfähigkeit wegen der Salzzusammensetzung eine andere Temperaturabhängigkeit besitzt als die Kaliumchloridlösung, wurde die Definition erweitert. Die Leitfähigkeit wird bei $\neq 15 \text{ °C}$ relativ zu sogenanntem Standardmeerwasser mit 35 ‰ gemessen als $R = \lambda(S, T)/\lambda(35 \text{ ‰}, T)$. Das Standardmeerwasser selbst wird aus oberflächennahem Meerwasser des Nordatlantiks aufbereitet. Die Temperaturabhängigkeiten des Natur- und Standardmeerwassers sind deshalb fast gleich, wodurch die Messunsicherheit in der Salinität bzw. der Leitfähigkeit verkleinert wird. Mit der Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Druck verhält es sich analog.

Da die Definition der praktischen Salinität auf Messungen an Standardmeerwasser basiert, ist die praktische Salinität des Standardmeerwassers proportional zur gelösten Salzmasse. Trotz der Variationen in dem 1 % der gelösten Salze beträgt die Variation in der mit der praktischen Salinität bestimmten Naturmeerwasserdichte lediglich bis zu $\pm 30 \text{ g m}^{-3}$, da die elektrisch leitfähigen Salze ein ähnliches molares Volumen aufweisen. Bis heute ist es nicht möglich, ein künstliches Standardmeerwasser mit ausreichend reproduzierbarer Salzzusammensetzung herzustellen. Standardmeerwasser wird deshalb auch als Standard zur Messung thermodynamischer Meerwassereigenschaften, allen voran die Dichte, verwendet (\rightarrow Abb. 2.2).

2.2 Standardzustandsgleichung TEOS-10

TEOS-10 dient der Berechnung thermodynamischer Eigenschaften aus Messungen der Salinität, der Temperatur und des Drucks. Die wesentliche Neuerung in TEOS-10 ist die thermodynamische Konsistenz, da sich alle Eigenschaften von einer Zustandsgleichung für das Gibbs-Potenzial des Standardmeerwassers (Feistel, 2003, 2008) ableiten lassen. In diesem Kapitel wird TEOS-10 getrennt nach der Dichte für Atmosphären- und Hochdruck beleuchtet.

2.2.1 Atmosphärendruckdichte

Die TEOS-10-Dichte für Atmosphärendruck wurde mit Messungen entwickelt, die bereits für die abgelöste Standardzustandsgleichung EOS-80 verwendet worden waren und deren Konsistenz nur bedingt mit der Messunsicherheit verifiziert wurde. In diesem Kapitel werden TEOS-10 und die Messungen dahingehend analysiert.

Messungen. TEOS-10 für Salinitäten bis zu 40 ‰ und Temperaturen bis zu 40 °C wurde mit Dichtemessungen entwickelt, die mit unterschiedlichen Methoden durchgeführt worden waren (\rightarrow Tab. 2.1). Millero *et al.* (1976) maßen die Standardmeerwasserdichte der Serien P47 bis P65 mit einem magnetischen Flotationsdensimeter (Millero, 1967). Das Densimeter bestand aus einem 32 mL-Glasschwebekörper samt einem Permanentmagnet, der im Standardmeerwasser eines 110 mL-Glasgefäßes trieb. Der Schwebekörper wurde so beschwert, dass die Auftriebskraft stets größer war als die Gewichtskraft. Unterhalb des Schwebekörpers befand sich eine stromdurchflossene Zylinderspule ohne Eisenkern. Deren Magnetfeld erzeugte eine Kraft, die den Schwebekörper in einen schwebartigen Zustand brachte. Im Schwebezustand war die Dichte proportional zur Stromstärke I in der Spule. Da der Proportionalitätsfaktor durch eine Justierung mit Wasser bestimmt wurde, galt für die Dichte:

$$(\rho - \rho^{\text{H}_2\text{O}}) \propto (I - I^{\text{H}_2\text{O}}), \quad (2.2)$$

wobei ρ und $\rho^{\text{H}_2\text{O}}$ die Dichten sowie I und $I^{\text{H}_2\text{O}}$ die Stromstärken der Messung an luftgesättigtem Standardmeerwasser und der Justierung mit ebenfalls luftgesättigtem Wasser waren. Da angenommen wurde, dass die Dichteänderungen durch gelöste Luft in Standardmeerwasser und

Tab. 2.1. Dichtemessungen für TEOS-10 bei Atmosphärendruck.

Autoren	Standard	Größe	S ‰	T °C	U g m^{-3}	2σ g m^{-3}	Methode
Millero <i>et al.</i> (1976)	P47–P65	$\Delta\rho_0$	1–40	0–40	2	8	Magnetische Flotation
Poisson <i>et al.</i> (1980)	P75	$\Delta\rho_0$	5–42	1–30	2	8	Hydrostatische Wägung

U – Messunsicherheit und 2σ – doppelte Residuenstandardabweichung, jeweils für eine Wahrscheinlichkeit von 95,45 %.

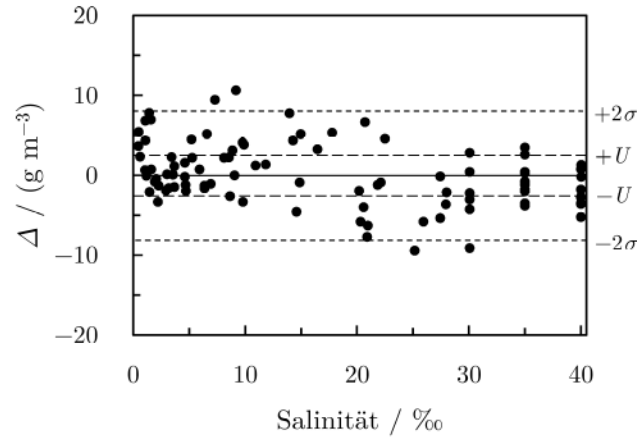


Abb. 2.3. Residuen Δ der Dichtezustandsgleichung von Millero *et al.* (1976) (gemessen minus prognostiziert). Für $S < 30$ ‰ sind die Salinitäten uneinheitlich und die Residuen streuen stark. Für $S \geq 30$ ‰ sind die Salinitäten einheitlich und die Residuen streuen schwach. Die Residuen sind nicht normalverteilt. Für alle Salinitäten liegt die Hälfte der Residuen außerhalb der Messunsicherheit U . Diese ist signifikant kleiner als die doppelte Standardabweichung der Residuen 2σ .

Wasser ähnlich waren, also $\Delta\rho_L \approx \Delta\rho_L^{\text{H}_2\text{O}}$, entsprach die gemessene Dichtedifferenz zwischen luftgesättigtem Meerwasser und Wasser, $\rho - \rho^{\text{H}_2\text{O}}$, der Dichtedifferenz zwischen luftfreiem Meerwasser und Wasser, $\rho_0 - \rho_0^{\text{H}_2\text{O}}$:

$$\Delta\rho_0 = \rho_0 - \rho_0^{\text{H}_2\text{O}} = \rho - \rho^{\text{H}_2\text{O}}. \quad (2.3)$$

Die Dichtedifferenz $\Delta\rho_0$ kann auch als relative Dichte des Standardmeerwassers oder als Dichteänderung luftfreien Wassers bei Zugabe von „Standardsalz“ verstanden werden.

Die Messunsicherheit in der relativen Standardmeerwasserdichte wurde als Ungenauigkeit und Unpräzision angegeben und ausgehend von der Justierung mit Wasser auf 2 g m^{-3} geschätzt. Millero *et al.* entwickelten mit den Messdaten eine eigene Zustandsgleichung. Deren doppelte Residuenstandardabweichung war viermal größer als die Messunsicherheit, weshalb letztere mutmaßlich unterschätzt wurde. Die Unsicherheit in der Salinität gewichtsverdünnten Standardmeerwassers war für die Unsicherheit in der Dichte von 2 g m^{-3} unbedeutend (\rightarrow Abb. 2.3).

Poisson *et al.* (1980) maßen die Standardmeerwasserdichte mit einem hydrostatischen Wägedensimeter, das dem von Poisson & Chanu (1976) ähnelte. Das Densimeter bestand aus einem kugelförmigen 63 mL-Glaskörper, der in 500 mL Standardmeerwasser getaucht und durch einen $35 \mu\text{m}$ -Platin-Iridiumdraht von einer Waage gehalten wurde. Für die Dichte galt:

$$\rho = (m_S - m)/V_S, \quad (2.4)$$

wobei m_S die Masse und V_S das Volumen des Senkkörpers sowie m das Gewicht des eingetauchten Senkkörpers waren. Da das Volumen durch eine Messung mit Wasser kalibriert worden war, wurde die Standardmeerwasserdichte relativ zur Wasserdichte gemessen und entsprach ebenfalls der relativen Dichte luftfreien Standardmeerwassers $\Delta\rho_0$.

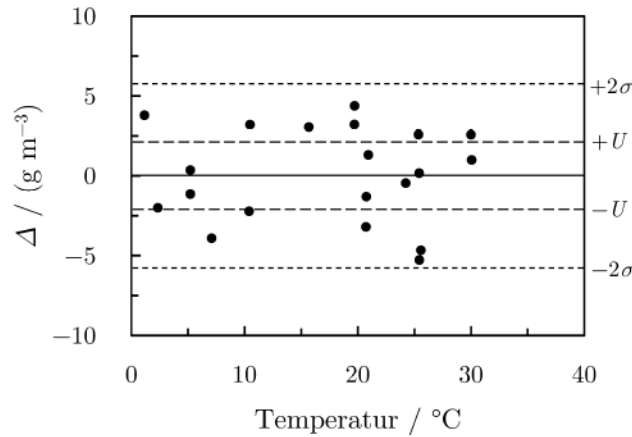


Abb. 2.4. Residuen Δ der Dichtezustandsgleichung für $S = 35 \text{ ‰}$ von Poisson *et al.* (1980) (gemessen minus prognostiziert). Die Residuen scheinen normalverteilt. Die Hälfte der Residuen ist größer als die Messunsicherheit U . Die Wiederholbarkeit der Meerwassermessungen (ohne Justierung) kann mit den fünf Residuen für $\approx 20 \text{ °C}$ abgeschätzt werden und beträgt 7 g m^{-3} , was mindestens der tatsächlichen Unsicherheit einer Einzelmessung entspricht.

Die Messunsicherheit in der Dichte wurde als „maximaler Fehler“ angegeben (Poisson & Brunet, 1979). Die Messungen wurden zweimal ausgewertet, da eine fehlerhafte Temperaturkalibrierung zu Dichteabweichungen von bis zu 10 g m^{-3} geführt hatte (UNESCO *et al.*, 1981, S. 29). Poisson *et al.* entwickelten mit den Messdaten eine eigene Zustandsgleichung. Deren doppelte Residuenstandardabweichung war dreimal größer als die Messunsicherheit in der Dichte. Die Unsicherheit in der Salinität war insignifikant. Da die Messungen an Standardmeerwasser mehrmals durchgeführt wurden, die Justierung mit Wasser aber nur einmal, wäre zu klären gewesen, wie genau die Justierung tatsächlich war. Bei einer „schlechten“ Wiederholbarkeit hätte die einmalige Justierung systematisch zu signifikanten Abweichungen geführt (\rightarrow Abb. 2.4).

Datenanpassung. Millero und Poisson entwickelten zur Verifizierung ihrer Messungen an Standardmeerwasser mit 35 ‰ eine gemeinsame Zustandsgleichung (UNESCO *et al.*, 1981, S. 29). Da die Daten mehr Messungen von Poisson *et al.* enthielten, wurden weitere Messungen von Millero *et al.* für 0 °C hinzugenommen. Die doppelte Residuenstandardabweichung war zweimal größer als die Messunsicherheiten in der Dichte (\rightarrow Abb. 2.5).

Die Zustandsgleichungen, die von Millero *et al.* und Poisson *et al.* unabhängig voneinander aufgestellt worden waren, wurden zur Verifizierung der Messungen für $S \neq 35 \text{ ‰}$ verglichen. Die Gleichung von Millero *et al.* prognostizierte die Dichte des Standardmeerwassers mit $S > 35 \text{ ‰}$ signifikant größer als die von Poisson *et al.* Da das Gefäß bei vielen Messungen von Millero *et al.* nicht geschlossen war, verdunstete vermutlich Wasser und die Salinität stieg (UNESCO *et al.*, 1981, S. 35). Die Salinität wurde mit anderen Dichtemessungen rückgerechnet, statt problembehaftete Messungen zu entfernen. Die Messungen für $S = 35 \text{ ‰}$ waren nicht betroffen.

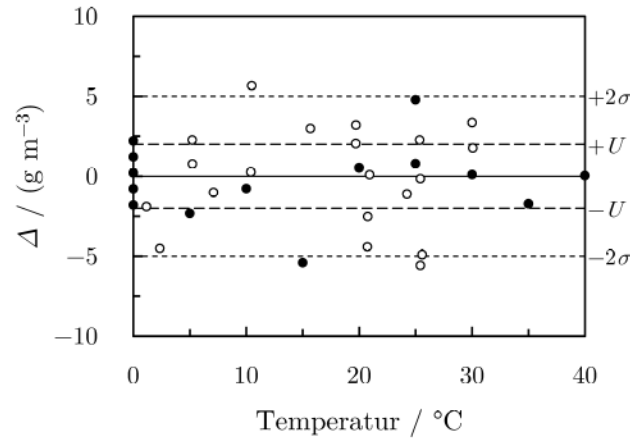


Abb. 2.5. Residuen Δ der gemeinsamen Dichtezustandsgleichung für $S = 35$ ‰ von Millero und Poisson (UNESCO *et al.*, 1981, S. 29) (gemessen minus prognostiziert). Die doppelte Residuenstandardabweichung 2σ von (●) Millero *et al.* (1976) ist 4 g m^{-3} und die von (○) Poisson *et al.* (1980) ist 6 g m^{-3} . Die Residuen scheinen für sich genommen und zusammen normalverteilt.

Die Messungen an Standardmeerwasser mit $S \neq 35$ ‰ von Poisson *et al.* wurden mit der gemeinsamen Zustandsgleichung für $S = 35$ ‰ normiert:

$$\Delta\rho_0(S, T) = \Delta\rho_0(S, T) \cdot \frac{\Delta\rho_0(35 \text{ ‰}, T)_{\text{neu}}}{\Delta\rho_0(35 \text{ ‰}, T)_{\text{alt}}}. \quad (2.5)$$

Eine Zustandsgleichung wurde mit den korrigierten Messungen von Millero *et al.* entwickelt; eine andere mit den normierten Messungen von Poisson *et al.* Indem dieselbe Gleichung verwendet wurde, sollte die Genauigkeit der Dichtemessungen vergleichbar werden. Die doppelte Residuenstandardabweichung war jeweils 7 g m^{-3} . Für 10 ‰ bis 30 ‰ und mehr als 20 °C war die Dichte der Zustandsgleichung von Millero *et al.* systematisch bis zu 8 g m^{-3} größer als die von Poisson *et al.* Die Differenz wurde mit sogenannten „Randeffekten“ bei der Koeffizientenanpassung begründet, da Millero *et al.* die Standardmeerwasserdichte bei bis zu 40 °C und Poisson *et al.* nur bei bis zu 30 °C gemessen hatten. Das Problem sollte gelöst werden, indem die Messungen von Millero *et al.* für 35 °C und 40 °C kleiner gewichtet wurden. Die korrigierten und geglätteten Messungen wurden schließlich zu einem Datensatz kombiniert (UNESCO *et al.*, 1981, S. 36–56), der für TEOS-10 benutzt wurde (damals für EOS-80).

Gleichung. Das TEOS-10-Gibbs-Potenzial luftfreien Standardmeerwassers wurde in das luftfreien Wassers $g_0^{\text{H}_2\text{O}}$ und in das gelösten „Standardsalzes“ Δg_0 aufgeteilt (Feistel, 2003, 2008):

$$g_0 = g_0^{\text{H}_2\text{O}} + \Delta g_0, \quad (2.6)$$

wobei Δg_0 auch als relatives Gibbs-Potenzial des Standardmeerwassers oder als Gibbs-Potenzialänderung bei Zugabe von „Standardsalz“ verstanden werden kann. Das Gibbs-Potenzial des Wassers wurde zur Entwicklung des TEOS-10 von der Standardzustandsgleichung IAPWS-95 übernommen.

Das relative Gibbs-Potenzial des Standardmeerwassers wurde semiempirisch formuliert:

$$\frac{\Delta g_0}{\text{J kg}^{-1}} = \sum_{j=0}^7 \sum_{k=0}^6 \left[a_{1,j,k} \cdot \sigma \cdot \text{Ln} \sqrt{\sigma} + \sum_{i=2}^7 (a_{i,j,k} \cdot \sqrt{\sigma^i}) \right] \tau^j \cdot \pi^k, \quad (2.7)$$

wobei $\sigma = S/40$ ‰ die „dimensionslose“ Salinität, $\tau = T/40$ °C die dimensionslose Temperatur und $\pi = (p - p_0)/100$ MPa die dimensionslose Druckdifferenz sind. Von $a_{1,j,k}$ sind nur $a_{1,0,0} \neq 0$ und $a_{1,1,0} \neq 0$. Das spezifische Volumen v_0 ist die Ableitung des Gibbs-Potenzials nach dem Druck:

$$v_0 = \left(\frac{\partial g_0}{\partial p} \right)_{S,T} = v_0^{\text{H}_2\text{O}} + \Delta v_0 = \left(\frac{\partial g_0^{\text{H}_2\text{O}}}{\partial p} \right)_{S,T} + \left(\frac{\partial(\Delta g_0)}{\partial p} \right)_{S,T}, \quad (2.8)$$

wobei $v_0^{\text{H}_2\text{O}}$ das spezifische Volumen luftfreien Wassers und Δv_0 das spezifische Relativvolumen luftfreien Standardmeerwassers sind. Das spezifische Volumen des Wassers wurde vom Gibbs-Potenzial von IAPWS-95 abgeleitet und fungierte als „Konstante“. Das vom Gibbs-Potenzial abgeleitete Relativvolumen für den Atmosphärendruck p_0 ist:

$$\frac{\Delta v_0(p_0)}{\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}} = \sigma \cdot \sum_{i=2}^5 \sum_{j=0}^4 a_{i,j,1} \cdot \sqrt{\sigma^{i-1}} \cdot \tau^j. \quad (2.9)$$

Verdünnt man Standardmeerwasser mit Wasser, nehmen die Salinität und das relative Volumen stetig ab. Eine Salinität von 0 ‰ und ein Volumen von $\Delta v_0(p_0) = 0 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ können mit einer Verdünnung theoretisch niemals erreicht werden. Da die Gleichung des Gibbs-Potenzials bzw. des relativen Volumens teilweise theoretisch fundiert ist, wird das für $S \rightarrow 0$ ‰ beachtet: Das relative Volumen nähert sich asymptotisch an $\Delta v_0(p_0) = 0 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ an. Die Gleichung kann dadurch sehr „flexibel“ an Messungen für $S \rightarrow 0$ ‰ angepasst werden.

Koeffizientenanpassung. Der kombinierte Datensatz der Relativedichte nach Millero *et al.* und Poisson *et al.* war über die Wasserdichte in das Relativvolumen zu konvertieren:

$$\Delta v_0 = \frac{\Delta \rho_0}{\rho_0^{\text{H}_2\text{O}} \cdot (\Delta \rho_0 + \rho_0^{\text{H}_2\text{O}})}. \quad (2.10)$$

Vor dem Hintergrund kleiner Messunsicherheiten in der Dichte war die Unsicherheit in der Wasserdichte $\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}$ für die Unsicherheit im Relativvolumen Δv_0 nebensächlich: Eine Abweichung in $\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}$ von 20 g m^{-3} bedingte eine Abweichung in Δv_0 von umgerechnet nur 1 g m^{-3} .

Die Koeffizienten $a_{i,j,1}$ der Gleichung für das spezifische Relativvolumen $\Delta v_0(p_0)$ wurden zusammen mit anderen Koeffizienten $a_{i \neq 1,j,k}$ des relativen Gibbs-Potenzials Δg_0 angenähert. Dazu wurden der gesamte Datensatz für Atmosphärendruck und größtenteils der nachfolgend beschriebene Datensatz für Hochdruck verwendet. Die Koeffizienten wurden in einem Durchgang angenähert (Feistel, 2003, S. 50), indem die varianzgewichteten Residuenquadrate mit der Methode der kleinsten Quadrate minimiert wurden. Daten mit kleiner Messunsicherheit wurden durch TEOS-10 deshalb besonders genau wiedergegeben.

Der nachfolgend beschriebene Datensatz für Hochdruck umfasst Messungen der Dichte und davon ableitbarer Größen wie Schallgeschwindigkeit und thermische Ausdehnung. Die Messungen der Dichte bei Hochdruck wurden mit einer Unsicherheit von 20 g m^{-3} gewichtet und waren

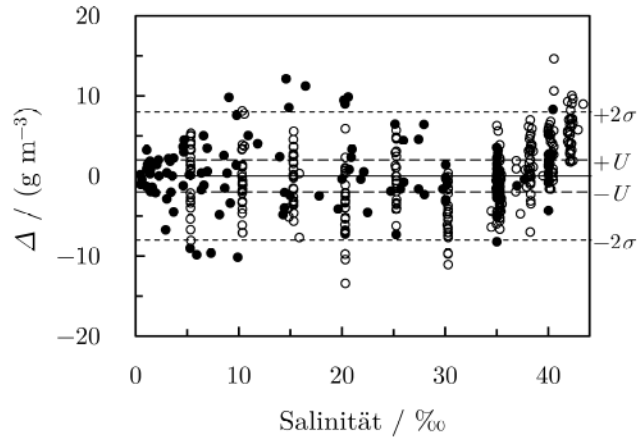


Abb. 2.6. Residuen Δ zwischen den angepassten Daten von (●) Millero *et al.* (1976) und (○) Poisson *et al.* (1980) (UNESCO *et al.*, 1981, S. 36–56) und TEOS-10 (M & P minus TEOS-10). Die Residuen sind für sich genommen und insgesamt nicht normalverteilt. Die doppelte Residuenstandardabweichung 2σ ist viermal größer als die Messunsicherheit in der Dichte U .

deshalb für die Atmosphärendruckdichte des TEOS-10 unbedeutend. Die Messungen der ableitbaren Größen waren ebenfalls belanglos, da Schallgeschwindigkeit ($c \approx \sqrt{\partial p / \partial \rho}$) und thermische Ausdehnung ($\alpha = 1/\rho \cdot \partial \rho / \partial T$) lediglich Dichteänderungen beschreiben. Der kombinierte Datensatz von Millero *et al.* und Poisson *et al.* determiniert somit wesentlich die Atmosphärendruckdichte des TEOS-10 und kann auch als Bezugs- bzw. Referenzpunkt der Hochdruckdichte verstanden werden.

Der kombinierte Datensatz wurde zur Koeffizientenanpassung des TEOS-10-Gibbs-Potenzials mit der doppelten Residuenstandardabweichung von 8 g m^{-3} der damaligen Standardzustandsgleichung EOS-80 gewichtet (Feistel, 2003, S. 64), die auf demselben Datensatz basierte. Die Konsistenz des TEOS-10 wurde daher zwar mit den TEOS-10-Residuen, doch effektiv mit der EOS-80-Residuenstandardabweichung verifiziert. Hätte man mit den Messunsicherheiten von jeweils 2 g m^{-3} verifiziert, wäre die Konsistenz des TEOS-10 und der Messungen von Millero *et al.* (1976) und Poisson *et al.* (1980) fraglich gewesen. Die Unsicherheit in der TEOS-10-Dichte für Atmosphärendruck wurde folglich auf 8 g m^{-3} geschätzt (\rightarrow Abb. 2.6).

2.2.2 Hochdruckdichte

Die TEOS-10-Dichte für Hochdruck wurde ebenfalls mit Messungen entwickelt, deren Konsistenz nur teilweise mit der Messunsicherheit verifiziert wurde.

Messungen. TEOS-10 für bis zu 40 ‰ und 40 °C wurde mit Messungen der Dichte und davon ableitbarer Größen entwickelt (\rightarrow Tab. 2.2). Chen & Millero (1976) maßen das spezifische Relativvolumen des Standardmeerwassers $\Delta v_0 = v - v^{\text{H}_2\text{O}}$ bei bis zu 100 MPa mit einem magnetischen Flotationsdensimeter (Millero *et al.*, 1972). Dieses ähnelte in Aufbau und Betrieb dem obigen Flotationsdensimeter für Atmosphärendruck (Millero, 1967). Das Flotationsdensimeter für Hochdruck bestand aus einem 60 mL-Glasschwebekörper samt einem Permanentmagnet, der im Standardmeerwasser eines 170 mL-Gefäßes aus einer nicht magnetisierbaren Nickel-Eisen-Chromlegierung trieb. Die Unsicherheit einer Messung bei 100 MPa wurde als „mittlerer relativer Fehler“ angegeben und ausgehend von einer Justierung mit Reinstwasser geschätzt. Da Standardmeer- und Reinstwasser luftgesättigt waren, wurde effektiv das Relativvolumen luftfreien Standardmeerwassers gemessen. Chen & Millero entwickelten mit den Messdaten eine Zustandsgleichung, deren doppelte Residuenstandardabweichung zweieinhalbmal größer war als die Messunsicherheit.

Bradshaw & Schleicher (1970) maßen die spezifische Volumenänderung des Standardmeerwassers $v - v(0\text{ °C})$ mit einem Dilatometer. Dieses bestand aus einer 50 cm-Glaskapillare mit einer 3,2 mm-Präzisionsbohrung. Die Kapillare steckte senkrecht in einem 60 mL-Glasgefäß und verschloss dessen Öffnung. Das untere Kapillarende reichte fast bis zum Boden des Gefäßes, das mit 50 mL Standardmeerwasser und 9 mL Quecksilber gefüllt war. Das Quecksilber befand sich wegen seiner größeren Dichte unter dem Standardmeerwasser und stieg in der Kapillare bis zur Präzisionsbohrung auf. Ein loser Schwimmermagnet trieb auf der Quecksilberoberfläche und ein Referenzmagnet war am oberen Kapillarende fixiert. Gefäß und Kapillare befanden sich in einem Druckbehälter, der vollständig mit Wasser gefüllt war. Das Wasser drang durch das obere Kapillarende bis zum Quecksilber. Bei einer Temperaturänderung veränderte sich die Position des Schwimmermagnets. Die Distanzänderung zwischen Schwimmer- und Referenzmagnet Δz wurde berührungslos gemessen. Für die Volumenänderungen des Standardmeerwassers, Quecksilbers und Glases galt:

$$\sum \Delta V \propto \Delta z. \quad (2.11)$$

Die Masse des Standardmeerwassers wurde mit den Gefäß- und Quecksilbervolumen rückgerechnet.

Tab. 2.2. Dichtemessungen für TEOS-10 bei Hochdruck.

Autoren	Standard	Größe	S ‰	T °C	p MPa	U g m^{-3}	2σ g m^{-3}	Methode
Chen & Millero (1976)	P57	Δv_0	5–40	0–40	0,1–100	4	10	Magnetische Flotation
Bradshaw & Schleicher (1970)	P40, P41	$v - v(0\text{ °C})$	30–40	–2–30	0,1–100	≤ 15	≤ 15	Dilatometrie
Caldwell (1978)	–	$T_{\rho\text{max}}$	10–30	–6–1	0,8–33	$\ll 1$	< 1	Adiabate Kompression
Del Grosso & Mader (1972)	P46	c	33–37	0–10	0,1–100	3	6	Interferometrie

U – Messunsicherheit und 2σ – doppelte Residuenstandardabweichung, jeweils für eine Wahrscheinlichkeit von 95,45 %.

Bradshaw & Schleicher schätzten die Messunsicherheit durch Aufsummieren der einfachen statt der quadrierten Unsicherheiten. Die Messunsicherheit nach der Unsicherheitsfortpflanzung war deshalb fünfmal kleiner und stimmte zu $\pm 10\%$ mit der doppelten Residuenstandardabweichung der Zustandsgleichung von Bradshaw & Schleicher überein. Die kleinere Messunsicherheit entsprach $\approx 15 \text{ g m}^{-3}$ in der Dichteänderung von 0 °C auf 30 °C für 100 MPa .

Caldwell (1978) maß die Dichtemaximumtemperatur $T_{\rho_{\max}}(p)$ des Pazifikmeerwassers (und Wassers). Das Meerwasser wurde adiabat komprimiert und expandiert, wobei die Temperatur- und Druckänderung gemessen wurden. Die Messapparatur bestand aus einem Stahlzylinder, der mit Meerwasser gefüllt war. An diesen war eine Kapillare angeschlossen, die zu einer Handpumpe zum Druckaufbau führte. Zylinder und Kapillare wurden temperiert. Die Temperatur wurde mit einem Thermistor gemessen, der in einer Stahlkanüle steckend in den Zylinder ragte.

Nahe der Dichtemaximumtemperatur gilt bei moderater Komprimierung und Expansion:

$$\Delta T \approx \Gamma \cdot \Delta p = \frac{T \cdot v \cdot \alpha}{c_p} \cdot \Delta p, \quad (2.12)$$

wobei α der thermische Ausdehnungskoeffizient und c_p die isobare Wärmekapazität sind. Da für das Dichtemaximum $\alpha = 0 \text{ K}^{-1}$ beträgt, ist für eine infinitesimal kleine Druckänderung keine Temperaturänderung messbar.

Caldwell näherte sich dem Dichtemaximum iterativ. Bei der Temperatur T wurde der Druck p_1^+ schnell um Δp_1^+ erhöht und die Temperaturänderung ΔT_1^+ aufgezeichnet, dann wurde der Druck p_2^+ eingestellt und um Δp_2^+ erhöht usw. Danach erfolgte die Prozedur mit schnellen Druckverringerungen Δp^- . Anhand der aufgezeichneten ΔT und Δp wurde Γ berechnet und mithilfe der $\{p_1^+, \Gamma_1^+\}$, ..., $\{p_n^+, \Gamma_n^+\}$, $\{p_n^-, \Gamma_n^-\}$, ..., $\{p_1^-, \Gamma_1^-\}$ ein Näherungspolynom aufgestellt. Temperatur und Druck für $\Gamma = 0 \text{ K Pa}^{-1}$ entsprachen dem Dichtemaximum.

Die Messunsicherheiten in Temperatur und Druck betragen 14 mK und $0,03 \text{ MPa}$. Das entsprach einer Unsicherheit in der Dichtemaximumtemperatur von 20 mK für Wasser. Die doppelte Residuenstandardabweichung der $T_{\rho_{\max}}(p)$ -Zustandsgleichung war für Wasser mehr als dreimal so groß und für Meerwasser mit 80 mK mehr als viermal so groß. Das wurde mit einer unbezifferten Unsicherheit in der Salinität begründet. Nahe dem Dichtemaximum ist die Empfindlichkeit der Dichte auf die Temperatur sehr klein: fällt (oder steigt) die Temperatur um 300 mK unter (oder über) die Dichtemaximumtemperatur, sinkt die Dichte um weniger als 1 g m^{-3} .

Del Grosso & Mader (1972) bestimmten die Schallgeschwindigkeit in Standardmeerwasser durch sehr genaue Messungen der Wellenlängen und Frequenzen mit einem sogenannten Ultraschallinterferometer. Die Messunsicherheit in der Schallgeschwindigkeit wurde als Ungenauigkeit mit $0,05 \text{ m s}^{-1}$ beziffert. Die doppelte Residuenstandardabweichung der Zustandsgleichung von Del Grosso (1974), die anhand der Messungen entwickelt wurde, war zweimal größer und entsprach der maximalen Abweichung von 6 g m^{-3} in einer Standardmeerwasserdichteänderung von $0,1 \text{ MPa}$ auf 100 MPa .

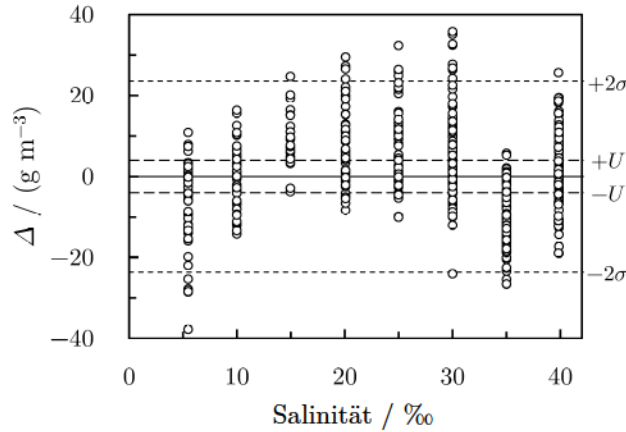


Abb. 2.7. Residuen Δ zwischen den Dichte- bzw. spezifischen Volumenmessungen von Chen & Millero (1976) und TEOS-10 (C & M minus TEOS-10). Die Residuen sind nicht normalverteilt über der Salinität. Die doppelte Residuenstandardabweichung 2σ ist fünfmal größer als die Messunsicherheit in der Dichte U .

Datenanpassung. Für TEOS-10 wurde die Schallgeschwindigkeit mit der Zustandsgleichung von Del Grosso (1974) prognostiziert, wodurch die Messungen von Del Grosso & Mader (1972) geglättet wurden. Die übrigen Messungen wurden ohne relevante Änderungen übernommen.

Gleichung. Das von dem Gibbs-Potenzial abgeleitete Relativvolumen für Hochdruck ist:

$$\frac{\Delta v_0(p)}{\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}} = \sigma \cdot \sum_{i=2}^5 \sum_{j=0}^7 \sum_{k=1}^6 a_{i,j,k} \cdot \sqrt{\sigma^i} \cdot \tau^j \cdot k \cdot \pi^{k-1}. \quad (2.13)$$

Koeffizientenanpassung. Die Koeffizienten $a_{i,j,k}$ wurden, wie im vorigen Kapitel beschrieben, in einem Durchgang an alle Datensätze der Dichte und davon ableitbarer Größen für Atmosphären- und Hochdruck angepasst. Die Daten wurden mit den Varianzen der Unsicherheiten gewichtet. Da die Koeffizienten relativ zum spezifischen Volumen des Wassers nach IAPWS-95 angepasst wurden, ist die IAPWS-95-Unsicherheit in die TEOS-10-Unsicherheit im spezifischen Volumen bzw. der Dichte einzubeziehen. Die Unsicherheit in der TEOS-10-Dichte ist daher eigentlich größer als 30 g m^{-3} für mehr als 10 MPa.

Die Relativedichte nach Chen & Millero (1976) wurde mit der doppelten Residuenstandardabweichung von 20 g m^{-3} der damaligen Standardzustandsgleichung EOS-80 gewichtet (Feistel, 2003, S. 75). Die Konsistenz des TEOS-10 mit diesen Messungen wurde daher zwar mit den TEOS-10-Residuen, doch effektiv mit der EOS-80-Residuenstandardabweichung verifiziert. Hätte man mit der Messunsicherheit von 4 g m^{-3} verifiziert, wäre die Konsistenz des TEOS-10 und der Messungen fraglich gewesen. Die Unsicherheit in der TEOS-10-Dichte wurde folglich auf 20 g m^{-3} geschätzt (\rightarrow Abb. 2.7). TEOS-10 ist mit den übrigen Messungen konsistent.

2.3 Standardzustandsgleichung EOS-80

EOS-80 dient wie TEOS-10 vor allem zur Errechnung der Dichte aus Messungen der Salinität, der Temperatur und des Drucks. Zur Konsistenz mit PSS-78 basiert EOS-80 auf Messungen an Standardmeerwasser. Da die absolute Dichte nicht exakt bestimmt werden konnte, wurde die Standardmeerwasserdichte ρ relativ zur Wasserdichte $\rho^{\text{H}_2\text{O}}$ als $\Delta\rho = \rho - \rho^{\text{H}_2\text{O}}$ gemessen.

Die EOS-80- und TEOS-10-Atmosphärendruckdichte wurden mit demselben Datensatz von Millero *et al.* und Poisson *et al.* entwickelt (UNESCO *et al.*, 1981, S. 36–56). Die Differenz zwischen TEOS-10 und EOS-80 ist daher kleiner als 2 g m^{-3} , außer für Temperaturen über $30 \text{ }^\circ\text{C}$, wo TEOS-10 die Standardmeerwasserdichte bis zu 8 g m^{-3} größer prognostiziert.

Die EOS-80-Hochdruckdichte wurde mit den Messungen von Bradshaw & Schleicher (1970, 1976), Chen & Millero (1976, 1977, 1978) entwickelt. Die Messungen der thermischen Ausdehnung von Bradshaw & Schleicher (1970) und des spezifischen Volumens von Chen & Millero (1976) wurden auch für die TEOS-10-Hochdruckdichte verwendet. EOS-80 prognostiziert die Dichte stets kleiner als TEOS-10: für 50 MPa konsistent bis zu 30 g m^{-3} kleiner und für 100 MPa inkonsistent bis zu 100 g m^{-3} kleiner. Ursächlich für die Diskrepanz waren vorrangig die Schallgeschwindigkeitsmessungen von Chen & Millero (Feistel, 2003, S. 61). Die Unsicherheit in der EOS-80-Dichte wurde ebenfalls mit der doppelten Residuenstandardabweichung von 20 g m^{-3} statt mit der Messunsicherheit von 4 g m^{-3} abgeschätzt.

2.4 Zustandsgleichung von Millero & Huang

Millero & Huang (2009) maßen die Atmosphärendruckdichte luftgesättigten Standardmeerwassers mit $5 \text{ }_\text{‰}$ bis $70 \text{ }_\text{‰}$ bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $90 \text{ }^\circ\text{C}$ relativ zu luftgesättigtem Wasser mit einem Biegeschwingerdensimeter (Anton Paar GmbH, Graz, Österreich). Allerdings existiert dem Hersteller zufolge kein Gerät mit der Bezeichnung „Paar 500“. Die Messunsicherheit in der Salinität wurde auf $0,0005 \text{ }_\text{‰}$ für $S < 35 \text{ }_\text{‰}$ und $0,003 \text{ }_\text{‰}$ für $S > 35 \text{ }_\text{‰}$, die in der Temperatur auf 3 mK und die in der Dichte auf 6 g m^{-3} geschätzt. Tatsächlich handelte es sich um Wiederholbarkeiten, weil die Messunsicherheiten durch Wiederholungsmessungen geschätzt wurden. Da das Standardmeerwasser und Wasser luftgesättigt waren und angenommen wurde, dass die gelöste Luftmenge und das Luftvolumen ähnlich waren, galt die Messung für luftfreies Standardmeerwasser. Millero & Huang entwickelten eine Zustandsgleichung für bis zu $40 \text{ }_\text{‰}$ und $40 \text{ }^\circ\text{C}$, deren Form der EOS-80 entsprach.

Standardmeerwasser wird aus Nordatlantikmeerwasser hergestellt. Da $1 \text{ }_\text{‰}$ der im Naturmeerwasser gelösten Salze natürlich bedingt variiert, differiert die Meerwasserdichte, die mit der praktischen Salinität bestimmt wurde, um $\pm 30 \text{ g m}^{-3}$ in den offenen Ozeanen. Millero *et al.* untersuchten über mehrere Jahrzehnte hinweg die Abhängigkeit der Dichte von der in situ Meerwasserzusammensetzung relativ zu Standardmeerwasser. Die dazu häufig verwendeten Biegeschwingerdensimeter wurden jedoch unterschiedlich justiert: Millero *et al.* (1976, 1978) und Woosley *et al.* (2014) justierten mit Standardmeerwasser; Millero *et al.* (2008, 2011) angeblich mit Wasser.

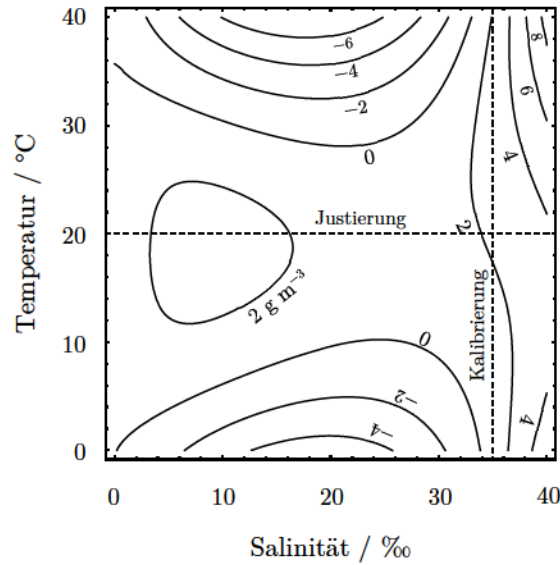


Abb. 2.8. Dichtedifferenz zwischen der Zustandsgleichung von Millero & Huang (2009) und EOS-80 für Atmosphärendruck (M & H minus EOS-80). Die Konturlinien verlaufen nahezu symmetrisch zur 20 °C-Isotherme. Nahe der 35 ‰-Isohaline ist die Dichtedifferenz minimal. Unterstellt man, dass zusätzlich zur Justierung mit Luft und Wasser bei 20 °C mit Standardmeerwasser kalibriert und korrigiert wurde, sind die Symmetrie der Konturlinien und das Minimum der Dichtedifferenz plausibel, da dann Messungen für $S = 35$ ‰ bei ≈ 20 °C die kleinste Unsicherheit aufweisen. Je weiter Salinität und Temperatur davon differieren, desto größer ist die Messunsicherheit in der Dichte.

Die Justierungen ohne Standardmeerwasser verwundern, da alle Auswertungen immer die Dichtedifferenz in Abhängigkeit von der Zusammensetzungsdifferenz, jeweils relativ zu Standardmeerwasser, ergaben. Da eine relative Dichtemessung thermophysikalisch ähnlicherer Fluide eine kleinere Unsicherheit besitzt, liegt es näher, relativ zu Standardmeerwasser statt Wasser zu messen. Das erwähnte „Paar 500“-Biegeschwingerdensimeter wurde ab 2008 verwendet. Der Vergleich der Zustandsgleichung von Millero & Huang mit EOS-80 legt die Vermutung nahe, dass, anders als behauptet, mit Standardmeerwasser kalibriert und korrigiert wurde, und EOS-80 als Referenzdichte herangezogen wurde (\rightarrow Abb. 2.8).

2.5 Fazit

Die aktuelle Standardzustandsgleichung TEOS-10 ist nicht konsistent mit zugrunde liegenden Dichtemessungen für Atmosphären- und Hochdruck. Messungen, mit denen TEOS-10 konsistent ist, beschreiben von der Dichte ableitbare Größen wie thermische Ausdehnung und Schallgeschwindigkeit. Die abgelöste Standardzustandsgleichung EOS-80 wurde für Atmosphärendruck mit denselben Dichtemessungen entwickelt und unterscheidet sich hier nicht von TEOS-10. Für Hochdruck wurden zu rund 50 % dieselben Messungen verwendet. Unterschiedliche Schallgeschwindigkeitsmessungen bedingen eine signifikante Dichtedifferenz zum TEOS-10. Die fragwürdigen Unsicherheiten in der TEOS-10- und EOS-80-Dichte sind ähnlich: 10 g m^{-3} für Atmosphären- und 20 g m^{-3} für Hochdruck.

Diese Seite wurde absichtlich leer gelassen.

3 Entwicklung des Substitutionsdensimeters

Die Standardzustandsgleichung TEOS-10 war teils diskrepant, was deren Unsicherheit und die einiger zugrunde liegender Dichtemessungen infrage stellte. Um konsistente Messungen herauszustellen, wurden neue Dichtemessungen mit bisher unerreicht kleiner Messunsicherheit benötigt. Ein vielversprechender Ansatz war die Substitutionsmethode mit Biegeschwingerdensimetern und einer Wasserreferenz (Wolf, 2008): Die Standardmeerwasserdichte wurde ohne Kontakt zur Atmosphäre gemessen, sodass kein Wasser verdunstete und sich keine Luft löste; die Messunsicherheit der Biegeschwingerdensimeter wurde mit der Substitutionsmethode um ein Vielfaches verkleinert.

In diesem Kapitel wird das Substitutionsdensimeter beschrieben – für Atmosphärendruck mit Fokus auf das Füllsystem und für Hochdruck mit Fokus auf die Justierung.

3.1 Biegeschwingerdensimeter

Biegeschwingerdensimeter sind seit den späten 1960er Jahren kommerziell erhältlich und wurden seitdem kontinuierlich weiterentwickelt. Die Messunsicherheit wurde von damals $\approx 1000 \text{ g m}^{-3}$ auf heute $\approx 10 \text{ g m}^{-3}$ verkleinert. Detailwissen über die Densimeter war Voraussetzung, um die Messunsicherheit weiter zu verkleinern. Die Standardmeerwasserdichte wurde mit Biegeschwingerdensimetern der Anton Paar GmbH, Graz, Österreich gemessen.

3.1.1 Ideales Densimeter

Aufbau. Die Messzelle des „idealen Biegeschwingerdensimeters“ besteht aus einem geschlossenen, zylindrischen Schwinger bzw. Oszillator, der an einer großen Gegenmasse befestigt ist und in einem schwerelosen Vakuum oszilliert. Der Schwinger wird an einem Ende durch eine unendlich dünne Kappe und am anderen Ende durch die Gegenmasse geschlossen. Im Inneren des Schwingers befindet sich das Fluid, also entweder ein Gas oder eine Flüssigkeit, dessen Dichte durch Messung der Periodendauer bestimmt wird (\rightarrow Abb. 3.1).

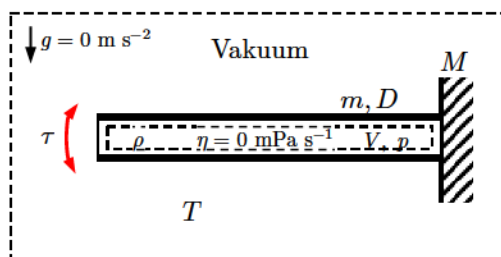


Abb. 3.1. Messzelle des idealen Biegeschwingerdensimeters. Ein Schwinger mit Masse m , Federkonstante D und innerem Volumen V oszilliert schwerelos mit der Periodendauer τ im Vakuum. In seinem Inneren befindet sich ein ideales Fluid mit der Dichte ρ unter dem Druck p . Der Schwinger ist an der Gegenmasse M befestigt. Das System besitzt die Temperatur T .

Modellierung. Die Messzelle kann durch ein Masse-Feder-Gegenmassemodell simplifiziert werden. Im Modell werden die Schwingermasse m und die Gegenmasse M als Punktmassen behandelt, die durch eine Feder mit der Federkonstante D verbunden sind und ungedämpft harmonisch schwingen. Die Periodendauer τ der Oszillation ist (Laznickova & Huemer, 1998):

$$\tau = \frac{2 \cdot \pi}{\sqrt{D \cdot \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)}}. \quad (3.1)$$

Wenn ein Fluid im Biegeschwinger reibungsfrei mitoszilliert, dann ist die Periodendauer:

$$\tau = \frac{2 \cdot \pi}{\sqrt{D \cdot \left(\frac{1}{m + \rho \cdot V} + \frac{1}{M}\right)}}, \quad (3.2)$$

wobei V das Volumen und ρ die Dichte des Fluids sind. Wenn D , m und M bekannt sind, kann die Dichte durch Messung der Periodendauer bestimmt werden:

$$\rho = -\frac{m}{V} + \frac{1}{\frac{4 \cdot \pi^2 \cdot V}{D} \cdot \frac{1}{\tau^2} - \frac{1}{M}}. \quad (3.3)$$

Für eine unendlich große Gegenmasse $M \rightarrow \infty$ geht die Gleichung über in:

$$\rho = -\frac{m}{V} + \frac{D}{4 \cdot \pi^2 \cdot V} \cdot \tau^2. \quad (3.4)$$

Justierung. Um die Dichte für verschiedene Temperaturen und Drücke zu messen, sind die Federkonstante $D = f(T, p)$, die Masse m und das innere Volumen $V = g(T, p)$ entweder (direkt) zu messen oder (indirekt) mit mindestens zwei Fluidstandards zu justieren. Da reale Biegeschwingermesszellen komplex aufgebaut sind, werden sie ausschließlich mit Dichtestandards justiert. Biegeschwingerdensimeter messen daher stets eine relative statt einer absoluten Dichte. Die Justiergleichung für $M \rightarrow \infty$ ist beispielsweise:

$$\rho = A_0 + A_2 \cdot \tau^2, \quad (3.5)$$

wobei $A_0 = -m/V$ und $A_2 = D/(4 \cdot \pi \cdot V)$ die Justierkoeffizienten sind.

3.1.2 Atmosphärendruckdensimeter 5000 M

Aufbau. Das Biegeschwingerdensimeter 5000 M, das für alle Substitutionsdichtemessungen bei Atmosphärendruck verwendet wurde, ist als kompaktes Laborgerät ausgeführt (\rightarrow Abb. 3.2a). Die Messzelle des Densimeters 5000 M ist baugleich mit der Messzelle des Densimeters 5000. Der Aufbau und die Funktionsweise des 5000 wurden von Stabinger (1994) ausführlich erläutert, woher nachfolgende Informationen auf das 5000 M übertragen wurden. Die Signalverarbeitung des 5000 M wurde gegenüber dem 5000 weiterentwickelt und die Messunsicherheit in der Dichte verkleinert (Krasser & Senn, 2007). Die Messzelle des 5000 M mit einem sogenannten Probe- und Referenzschwinger besteht aus Borosilikatglas (\rightarrow Abb. 3.2b & c).

Der Probeschwinger enthält das Fluid zur Dichtemessung. Dieser Schwinger ist nicht geschlossen und homogen wie beim idealen Densimeter, sondern U-förmig und an den Enden offen, um die Probe zu füllen und zu reinigen. Die Gegenmasse zum Schwinger wurde begrenzt, da diese zur Vernachlässigung in der Modellierung ≈ 500 kg betragen müsste. Da der Probeschwinger aus Glas besteht, können Temperaturänderungen kleine, aber signifikante Relaxationen und

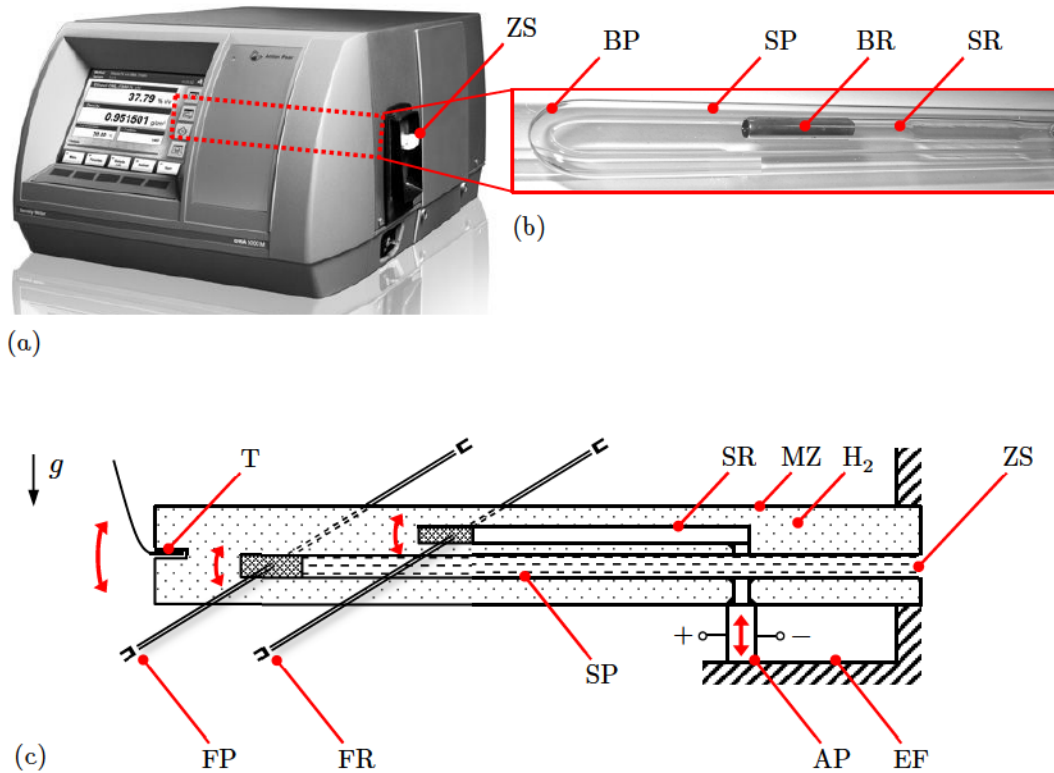


Abb. 3.2. Messzelle des Biegeschwingerdensimeters 5000 M. *a.* Foto des Biegeschwingerdensimeters, Anton Paar GmbH/CC BY-SA 3.0/zugeschnitten. *b.* Foto des Probe- und Referenzschwingers. *c.* Schema der Messzelle, eigene Figur in Anlehnung an Stabinger (1994). Die Messzelle (MZ) mit Probe- und Referenzschwinger (SP, SR) besteht aus Borosilikatglas und ist mit Wasserstoff (H_2) gefüllt. Die Probe wird über seitliche Zugänge (ZS) in den U-förmigen Probeschwinger gefüllt und entnommen. Die Messzelle wird mit einer festen Einspannung (EF) und einem Piezoaktor (AP) gehalten. Mit überlagerten, sinusförmigen Spannungssignalen werden Probe- und Referenzschwinger zu Oszillationen im Bereich ihrer Eigenfrequenzen angeregt. Der Probe- und Referenzschwinger besitzen an ihren Enden jeweils eine dünne, lichtundurchlässige Goldbeschichtung (BP, BR). Auftreffende Lichtstrahlen werden dadurch moduliert und mit Fototransistoren (FP, FR) detektiert. Die Temperatur wird mit einem Platinwiderstandsthermometer (T) gemessen. Nicht dargestellt sind Fassung, Isolierung, Peltierthermostat, Gegenmasse, Elektronik usw.

Hysteresen in der Elastizität des Probeschwingers bewirken, die wiederum Relaxationen und Hysteresen in der Periodendauer verursachen. Alterung des Glases bewirkt zudem eine dauerhafte Veränderung der Elastizität. Aus diesen Gründen wurde dem Probeschwinger der sogenannte Referenzschwinger hinzugefügt. Dieser Schwinger besteht aus dem gleichen Glas, sodass Temperaturänderungen ähnliche Relaxationen und Hysteresen und eine Alterung eine ähnliche Veränderung der Elastizität bewirken. Die Wirkungen auf die Dichtemessung werden minimiert, indem die Periodendauer des Probeschwingers in Relation zur Periodendauer des Referenzschwingers gesetzt wird.

Anders als das viskositätslose Fluid im idealen Densimeter sind reale Fluide stets viskos und bewirken eine Dämpfung der Oszillation. Die Dämpfung verlängert die Periodendauer und lässt so die Messdichte größer erscheinen. Zur Korrektur der Dämpfung wird der Probeschwinger zu Oszillationen im Bereich der Eigenfrequenz seiner ersten Oberschwingung angeregt und dann mit Phasenverschiebungen der Erregerfrequenz das Verhältnis der Federrückstell- zu Dämpfungskraft bestimmt. Das Verhältnis wird als Dämpfungsmaß zur Dichtekorrektur verwendet. Da die Periodendauer der ersten Oberschwingung sechsmal kleiner als die Periodendauer der Fundamentalschwingung ist und die Dämpfung bzw. die viskositätsbedingten Reibkräfte proportional zur Schergeschwindigkeit sind, ist das Verhältnis bei der Oberschwingung deutlich ausgeprägter als bei der Fundamentalschwingung. Die Periodendauern der Fundamental- und Oberschwingung eines mit Luft gefüllten Probeschwingers bei 20 °C sind $\approx 2600 \mu\text{s}$ und $\approx 420 \mu\text{s}$. Die Periodendauer des Referenzschwingers bei 20 °C ist $\approx 1260 \mu\text{s}$. Wenn auch die Oberschwingungsperiodendauer des Referenzschwingers messbar wäre, könnten temperaturbedingte Relaxationen der Probeschwingereigenschaften weiter minimiert werden.

Modellierung. Da sich der Aufbau des Densimeters 5000 M vom idealen Densimeter unterscheidet, gelten die Gln. 3.4 und 3.5 hier nur bedingt. Die Unterschiede im Aufbau werden deshalb bei der Modellierung berücksichtigt. Da an der endlichen Gegenmasse neben dem Biegeschwinger auch andere mitoszillierende Bauteile befestigt sind und die Biegeschwingermasse durch die U-Form ungleichmäßig ist, wurde von Stabinger (1994) zur Approximation ein Term höherer Ordnung zur Gl. 3.5 hinzugefügt:

$$\rho = A_0 + A_2 \cdot \tau^2 + A_4 \cdot \tau^4, \quad (3.6)$$

wobei A_4 ein konstanter Justierkoeffizient ist.

Eine Relaxation in der Schwingerelastizität nach einer Temperaturänderung wirkt sich auf die Periodendauer des Probeschwingers τ und die des Referenzschwingers τ_{Ref} ähnlich aus. Da die Koeffizienten A_0 , A_2 und A_4 mit Dichtestandarden justiert werden, kann die Korrektur einer Relaxation rechnerisch erfolgen, indem τ durch τ/τ_{Ref} ersetzt wird:

$$\rho = A_0 + A_2 \cdot (\tau/\tau_{\text{Ref}})^2 + A_4 \cdot (\tau/\tau_{\text{Ref}})^4. \quad (3.7)$$

Die Viskosität eines Fluids wirkt dämpfend auf die Oszillationen des Probeschwingers und lässt die Dichte zu groß erscheinen. Die Korrektur erfolgt durch das Hinzufügen eines Terms, der abhängig von dem Verhältnis der Federrückstell- zur Dämpfungskraft ist:

$$\rho = A_0 + A_2 \cdot (\tau/\tau_{\text{Ref}})^2 \cdot f\left(\frac{\text{Federrückstellkraft}}{\text{Dämpfungskraft}}\right) + A_4 \cdot (\tau/\tau_{\text{Ref}})^4. \quad (3.8)$$

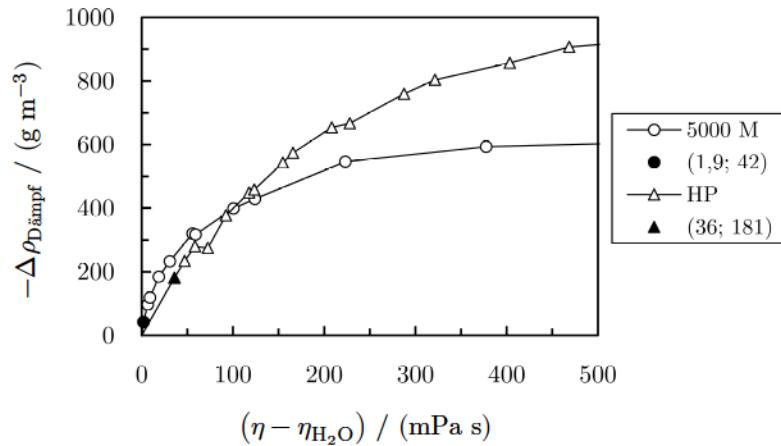


Abb. 3.3. Dämpfungskorrektur $\Delta\rho_{Dämpf}$ in Abhängigkeit von der relativen Probenviskosität $\eta - \eta_{H_2O}$ der Densimeter 5000 M (eigene Daten) und HP (Daten von Guerrero *et al.*, 2012). Die Probenviskosität verursacht Reibung, was zu einer Oszillationsdämpfung des Probeschwinners führt. Für $\Delta\eta = 0,1$ mPa s, entsprechend der Differenz zwischen Standardmeerwasser und Wasser, beträgt die Korrektur $-2,2$ g m⁻³ für das 5000 M und $-0,5$ g m⁻³ für das HP.

$f(\frac{\text{Federrückstellkraft}}{\text{Dämpfungskraft}})$ des Densimeters 5000 wurde von Fitzgerald (2000) beschrieben. Da die Periodendauer empfindlich auf die Viskosität ist, beträgt die „Dämpfungskorrektur“ in einer Substitutionsdichtemessung an Standardmeerwasser mit einer Wasserreferenz $-2,2$ g m⁻³ (\rightarrow Abb. 3.3).

Justierung. Eine Grundjustierung wird durch den Hersteller vorgenommen, wobei alle Justierkoeffizienten mit Dichtestandards bestimmt und im Gerät hinterlegt werden. Mit der Normierung der temperaturabhängigen Justierterme $A_0 = a_0 \cdot (1 + a_1/a_0 \cdot (T - T_0) + \dots)$ usw. sind Schnelljustierungen bei der konstanten Temperatur $T_0 = 20$ °C (mit Luft und Wasser) möglich. Der Zeitaufwand für Justierungen wird dadurch verkleinert. Da der Parameter A_4 durch die konstante Gegenmasse usw. fixiert ist, werden nur A_0 und A_2 sowie der Dämpfungskorrekturterm $f(\frac{\text{Federrückstellkraft}}{\text{Dämpfungskraft}})$ schnelljustiert.

Temperaturbedingte Relaxationen und Hysteresen in der Periodendauer können die Messdichte scheinbar ändern. Treten in einer Grund- oder Schnelljustierung Relaxationen oder Hysteresen auf, werden diese in den Modellparametern des Densimeters hinterlegt. In einer Messung nach solchen Justierungen kann die Dichte daher fehlerhaft sein. Relaxationen werden mit langen Wartezeiten zur Äquilibration minimiert.

Die Messzelle des Densimeters ist von der Seite zugänglich (\rightarrow Abb. 3.2a). Um mechanische Kräfte auf die Messzelle zu minimieren, wird der Messzelle ein Kupplungsstück aus Polytetrafluorethylen vorgeschaltet. Das Kupplungsstück ragt in die beiden Schenkel des Biegeschwingers und dichtet konisch. Da das Kupplungsstück am Gehäuse verschraubt ist, nimmt es beim Befüllen des Biegeschwingers mit Spritzen teilweise mechanische Kräfte auf. Verspannungen verändern die Periodendauer und sind zu vermeiden.

Die Lage des Schwingers im Gravitationsfeld beeinflusst die Periodendauer, da die Biegeschwinger-
germasse selbst eine mechanische Beanspruchung verursacht, die in der Modellierung vernach-
lässigt wird. Stellte man das Densimeter ohne Neigung auf, oszillierte der Biegeschwinger im
Nulldurchgang in Richtung der Gravitationskraft (\rightarrow Abb. 3.2c). Bei einer seitlichen Neigung
des Densimeters verändert sich die Messdichte scheinbar um $1,8 \text{ g m}^{-3}/1^\circ$, weshalb stets in
derselben Neigung zu justieren und zu messen ist.

Die Messunsicherheit in der Dichte nach einer Herstellergrundjustierung wird mit „bis zu
 5 g m^{-3} “ angegeben. Damit wird indirekt deutlich gemacht, dass die Messunsicherheit nicht
per se erreicht wird, sondern wegen der Empfindlichkeit der Messzelle handhabungsabhängig
ist. Aus keinem Unsicherheitsbudget geht hervor, wie sich die Messunsicherheit zusammensetzt.

3.1.3 Hochdruckdensimeter HP

Aufbau. Das Biegeschwingerdensimeter HP, das für alle Substitutionsdichtemessungen bei
Hochdruck verwendet wurde, ist als Sekundärgerät des 5000 M konzipiert. Die Messzelle des
HP ist nicht so weit entwickelt wie die Messzelle des 5000 M, weshalb die Messunsicherheit
deutlich größer ist. Die Messzelle des HP besteht aus Metall und enthält lediglich einen Pro-
beschwinger. Der Probeschwinger ist ebenfalls U-förmig, jedoch mit Magneten zur Eigenfre-
quenzmessung beschwert (\rightarrow Abb. 3.4). Eine Relaxation in der Periodendauer infolge Tem-
peraturänderung wird nicht minimiert, da kein Referenzschwinger integriert ist. Die Dämp-
fung der Oszillationen durch die Fluidviskosität wird nicht kompensiert, da die Periodendauer
der ersten Oberschwingung nicht gemessen wird. Die Periodendauer der Fundamentalschwin-
gung ist $\approx 2460 \mu\text{s}$ bei 20°C .

Modellierung. Der Aufbau des HP unterscheidet sich sowohl vom idealen Densimeter als auch
vom 5000 M. Zur Modellierung kommt erschwerend hinzu, dass nur die Dichte des Wassers für
Hochdruck mit einer Unsicherheit deutlich kleiner als 100 g m^{-3} bekannt ist. Die Dichten an-
derer Flüssigkeiten weisen Unsicherheiten von mehr als 100 g m^{-3} auf. Man strebte deshalb
durch neue Modellierungen stets an, für Hochdruck wenige Fluide zur Justierung zu verwenden.

Die Justiergl. 3.5 wird am häufigsten verwendet. Diverse semiempirische Modelle wurden zur
mathematischen Formulierung der Koeffizienten entwickelt: zwischen 1989 und 2014 von Niesen
(1989), Lagourette *et al.* (1992), Holcomb & Outcalt (1998), Bouchot & Richon (2001),
Comunas *et al.* (2008), Segovia *et al.* (2009), Sanmamed *et al.* (2009), Lampreia *et al.* (2011)
und May *et al.* (2014). Der U-förmige Probeschwinger wurde häufig als zwei verbundene, of-
fene, gerade und einheitliche Hohlzylinder idealisiert, deren Federkonstanten und innere Volu-
men physikalisch modelliert wurden.

Der Hersteller des Biegeschwingerdensimeters empfiehlt die Justiergl. 3.6, die einen zusätzli-
chen konstanten Justierkoeffizienten beinhaltet, zur Verbesserung der Linearität im weiten
Dichtebereich (Anton Paar GmbH, 2011). Die Verwendung dieser Justiergleichung erforderte
bisher, dass mehrere Fluidstandards für die Dichtejustierung bei Hochdruck bereitstehen. Die
viskositätsbedingte Dämpfung wird weder mit der Justiergl. 3.5 noch 3.6 berücksichtigt. Die

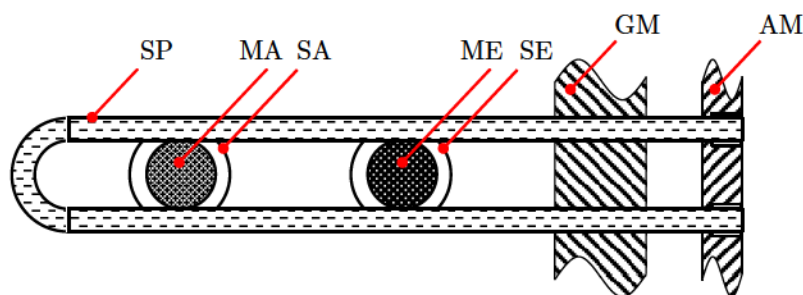


Abb. 3.4. Schematischer Ausschnitt der Messzelle des Biegeschwingerdensimeters HP. Der Probenschwinger (SP) besteht aus einer NiMoCr-Legierung und wird durch jeweils eine Klemmverbindung mit der Gegenmasse (GM) und dem massiven Schraubanschluss (AM) verbunden; an dieser werden die Schrauben einer externen Hochdruckverbindung fixiert. Mit einem sinusförmigen Strom durch die Spule (SE) wird der Permanentmagnet (ME) samt dem Probenschwinger, an dem dieser fixiert ist, zu Oszillationen angeregt. Mit einer weiteren Spule (SA) und einem Permanentmagnet (MA) werden die Oszillationen erfasst. Es werden quasiungedämpfte Schwingungen im Bereich der Eigenfrequenz erzeugt, indem die Phasenverschiebung zwischen dem Erreger- und dem Abnahmesignal minimiert wird. Nicht dargestellt sind Fassung, Isolierung, Peltierthermostat, Elektronik usw.

Dämpfungskorrektur einer Substitutionsdichtemessung an Standardmeerwasser mit einer Wasserreferenz beträgt $\approx 0,5 \text{ g m}^{-3}$, sofern die Viskositäten der eigenen Dichtestands etwa der Viskosität des Wassers entsprechen (\rightarrow Abb. 3.3).

Justierung. Eine Grundjustierung wird durch den Hersteller nicht vorgenommen, weshalb auch keine Schnelljustierung für den Nutzer vorgesehen ist. Die bisherigen Methoden zur Justierung erfordern mindestens zwei Dichtestands. Aufgrund der Gravitation muss in derselben Position justiert und gemessen werden. Temperaturänderungen und Handhabung wirken sich auf die Messunsicherheit eines HP prinzipiell ähnlich aus wie bei einem 5000 M. Die Unsicherheit der Dichtemessung mit einem HP wird mit „bis zu 100 g m^{-3} “ angegeben, verbunden mit dem Hinweis, dass die passenden Dichtestands zu verwenden sind.

Fazit. Das „ideale Biegeschwingerdensimeter“ kann durch ein Masse-Feder-Gegenmassemodell beschrieben werden. Das Biegeschwingerdensimeter 5000 M für Messungen bei Atmosphärendruck ist komplex aufgebaut, sodass Modellparameter ausschließlich mit Dichtestands justiert werden. Die bisherigen Methoden zur Justierung des Biegeschwingerdensimeters HP sind unzureichend, um eine kleine Messunsicherheit in der Standardmeerwasserdichte für Hochdruck zu erreichen.

3.2 Substitutionsmethode

In IEC 60050-311:2001 wird die Substitutionsmethode als eine vergleichende Messmethode definiert, in der eine Messgröße (Probengröße) durch eine bekannte, gleichartige Messgröße (Referenzgröße) ersetzt wird. Die Referenzgröße ist so zu wählen, dass die Wirkungen beider Messgrößen auf die Messapparatur ähnlich sind. Die Standardmeerwasser- und Wasserdichte sind die Proben- und Referenzgröße, die ähnliche Wirkungen auf das Biegeschwingersystem haben.

Standardmeerwasser und Wasser bewirken in einem Biegeschwinger ähnliche Periodendauern τ und $\tau^{\text{H}_2\text{O}}$, da sich deren Dichten um weniger als 3 % unterscheiden. Ändert der Biegeschwinger und entsteht daraus eine Abweichung in der Periodendauer um $\Delta\tau$, sind die Messabweichungen in der „Standardmeerwasser-“ und „Wasserperiodendauer“ ähnlich: $\Delta\tau \approx \Delta\tau^{\text{H}_2\text{O}}$. Dadurch sind wiederum die Messabweichungen in der Standardmeerwasser- und Wasserdichte ähnlich: $\Delta\rho \approx \Delta\rho^{\text{H}_2\text{O}}$. Eine Temperaturabweichung erzeugt ähnliche Abweichungen in der Standardmeerwasser- und Wasserdichte, da sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten nur um $\approx 20\%$ bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ unterscheiden. Dadurch sind die Messabweichungen in den Periodendauern und Dichten

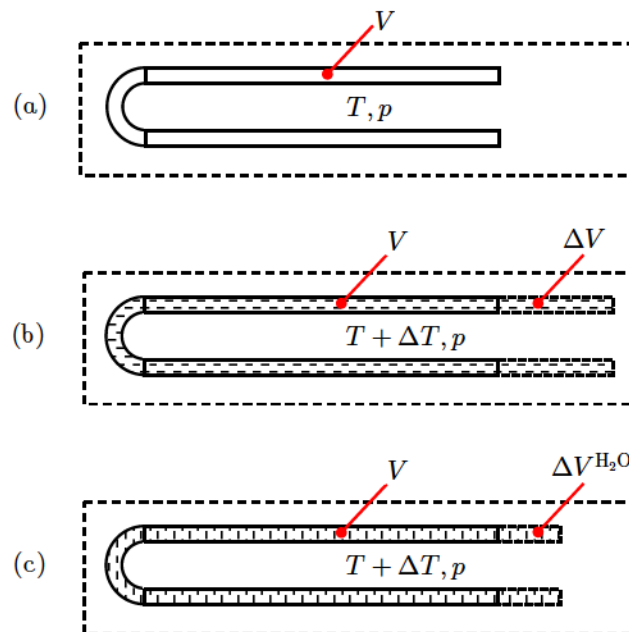


Abb. 3.5. Veranschaulichung des Substitutionsprinzips mit einer Temperaturabweichung. *a.* Bei der Temperatur T (und dem Druck p) nimmt das Standardmeerwasser das Innenvolumen des Probeschwingers V ein. *b.* Aufgrund der Temperaturabweichung ΔT dehnt sich das Meerwasservolumen um ΔV aus. Infolgedessen ändert sich die Meerwasserdichte um $\approx \rho \cdot \alpha \cdot \Delta T$, wobei α der thermische Ausdehnungskoeffizient ist. Das entspricht der Dichteabweichung bei einer Messung ohne die Substitutionsmethode. *c.* Für das Wasser folgt analog die Ausdehnung um $\Delta V^{\text{H}_2\text{O}}$ und somit die Dichteabweichung von $\approx \rho \cdot \alpha^{\text{H}_2\text{O}} \cdot \Delta T$. Da bei der Substitutionsmethode Standardmeerwasser gegen Wasser gemessen wird, folgt die kleinere Dichteabweichung von $\approx \rho \cdot (\alpha - \alpha^{\text{H}_2\text{O}}) \cdot \Delta T$. Wären die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Standardmeerwassers und Wassers gleich, würde die Temperaturabweichung ΔT vollständig kompensiert werden.

ebenfalls ähnlich. Die Substitutionsmethode ist, anschaulich erläutert, eine Methode zur Minimierung der Messunsicherheiten in der Standardmeerwasserdichte, indem man sich das Wissen über die Eigenschaften der Wasserdichte zunutze macht (\rightarrow Abb. 3.5).

Modellierung. Die Modellierung der Substitutionsdichtemessung mit dem Biegeschwingerdensimeter basiert auf der Annahme, dass das Densimeter linear ist, d. h. der Zusammenhang zwischen gemessener und „wahrer“ Dichte proportional ist (\rightarrow Abb. 3.6). Ferner wird angenommen, dass sich Abweichungen in der Messung der Periodendauer, der Temperatur, des Drucks usw. auf die Dichtemessung gleich auswirken, da die Standardmeerwasser- und Wasserdichte gleiche Wirkungen auf das Densimeter haben (\rightarrow Verlauf i). Die Differenz zwischen der wahren und gemessenen Dichte des Standardmeerwassers $\rho - \rho_{\text{Mes}}$ ist deshalb gleich der analogen Differenz des Wassers $\rho^{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}}$. Wird weiterhin angenommen, dass die wahre Dichte des Wassers seiner (bekannten) Referenzdichte gleicht, also $\rho^{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}$, folgt eine mögliche Modellgleichung für die Substitutionsdichtemessung:

$$\rho_{\text{Subs}} - \rho_{\text{Mes}} = \rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}}, \quad (3.9)$$

wobei ρ_{Subs} die Substitutionsdichte ist. Eine weitere, ebenso häufig verwendete Modellgleichung resultiert, wenn proportional mit der Dichte ansteigende statt gleicher Abweichungen angenommen werden (\rightarrow Verlauf ii). In diesem Fall gilt:

$$\rho_{\text{Subs}} / \rho_{\text{Mes}} = \rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}} / \rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}}. \quad (3.10)$$

Eine signifikante Nullpunktabweichung (\rightarrow Verlauf iii) kann durch Hinzunahme der Luft als weitere Dichtereferenz korrigiert werden (\rightarrow Anh. 2.1):

$$\rho_{\text{Subs}} - \rho_{\text{Mes}} = (1 - \gamma) \cdot (\rho_{\text{Ref}}^{\text{L}} - \rho_{\text{Mes}}^{\text{L}}) + \gamma \cdot (\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}}), \quad (3.11)$$

wobei $\gamma = (\rho - \rho^{\text{L}}) / (\rho^{\text{H}_2\text{O}} - \rho^{\text{L}})$ ist.

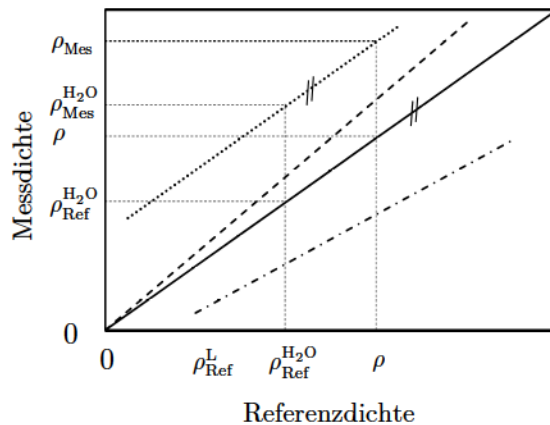


Abb. 3.6. Mögliche lineare Verläufe des Zusammenhangs zwischen Mess- und Referenzdichte eines Densimeters. Beim idealen Verlauf (—) entspricht die gemessene Dichte stets der Referenzdichte. Die drei Verläufe sind (i) parallel zum idealen Verlauf und nicht durch (0;0) (·····), (ii) nichtparallel und durch (0;0) (---) und (iii) nichtparallel und nicht durch (0;0) (- · -).

Wasserreferenz. Reinstwasser wurde als Dichtereferenz in den Substitutionsmessungen genutzt. Um dem Reinstwasser eine Dichte zuzuordnen, kamen die Standardzustandsgleichungen CIPM-01 des *International Committee for Weights and Measures* und IAPWS-95 der *International Association for the Properties of Water and Steam* infrage. Die Standardzustandsgleichungen beschreiben thermodynamische Eigenschaften luftfreien Wassers mit der Isotopenzusammensetzung des sogenannten *Vienna Standard Mean Ocean Water* (VSMOW).

CIPM-01 ist eine reine Dichtezustandsgleichung und lediglich für Atmosphärendruck gültig. IAPWS-95 ist eine Zustandsgleichung für das Helmholtz-Potenzial, von dem die Dichte abgeleitet wird, und für einen weiten Druckbereich gültig. CIPM-01 und IAPWS-95 basieren auf unterschiedlichen Messungen an luftfreiem Reinstwasser und sind konsistent. Die Unsicherheit in der Dichte ist jeweils 1 g m^{-3} für Atmosphärendruck. Die Unsicherheit in der Dichte des IAPWS-95 steigt bis 100 MPa auf bis zu $\approx 30 \text{ g m}^{-3}$ (\rightarrow Tab. 3.1).

Da die Standardmeerwasserdichte auch bei Hochdruck zu messen war, wurde die Wasserreferenzdichte für die Substitutionsdichtemessungen durchgehend mit IAPWS-95 bestimmt:

$$\rho_0^{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{IAPWS-95}}^{\text{H}_2\text{O}}, \quad (3.12)$$

wobei $\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}$ die Dichte luftfreien Wassers mit der Isotopenzusammensetzung des VSMOW ist.

Harvey *et al.* (2005) untersuchten den Zusammenhang zwischen der Löslichkeit des Stickstoffs, Sauerstoffs, Argons und Kohlendioxids in Wasser und der daraus resultierenden Dichteänderungen basierend auf Messungen anderer. Harvey *et al.* erarbeiteten eine empirische Gleichung für die Dichtedifferenz zwischen Wasser mit 100 % und Wasser mit 0 % Luftsättigung:

$$\frac{\Delta\rho_{\text{L}}^{\text{H}_2\text{O}}(T, p_0)}{\text{g m}^{-3}} = 0,103 - 2,371 \times 10^5 \cdot \tau^{-2,5} + 1,82 \times 10^{-7} \cdot \tau^3, \quad (3.13)$$

wobei $\tau = (T/^\circ\text{C} + 75)$ und $p_0 = 0,101\,325 \text{ MPa}$ sind. Für 0°C und 40°C betragen die Dichtedifferenzen $-4,7 \text{ g m}^{-3}$ und $-1,3 \text{ g m}^{-3}$ und die Unsicherheiten $1,4 \text{ g m}^{-3}$ und $0,9 \text{ g m}^{-3}$. In einer Substitutionsdichtemessung mit einer luftgesättigten Wasserreferenz vergrößert sich daher die Messunsicherheit gegenüber einer Messung mit einer luftfreien Wasserreferenz.

Tab. 3.1. Standardzustandsgleichungen für Wasser.

Eigenschaft		CIPM-01	IAPWS-95
Autoren		Tanaka <i>et al.</i> (2001)	Wagner & Pruß (2002)
Formulierung		$\rho(T)$	$\frac{f(\rho, T)}{R \cdot T} = \phi\left(\frac{\rho}{\rho_{\text{K}}}, \frac{T}{T_{\text{K}}}\right)$
Gültigkeit	Temperatur	Schmelzpunkt bis 40°C	Schmelzpunkt bis 1000°C
	Druck	Atmosphärendruck	Schmelzpunkt bis 1000 MPa
	Isotopen	<i>Vienna Standard Mean Ocean Water</i>	
Unsicherheit	Atmosphärendruck	1 g m^{-3}	1 g m^{-3}
	$p \leq 10 \text{ MPa}$	–	$\approx 10 \text{ g m}^{-3}$
	$p \leq 100 \text{ MPa}$	–	$\approx 30 \text{ g m}^{-3}$

f – Helmholtz-Potenzial, R – Spezifische Gaskonstante, ρ_{K} und T_{K} – Dichte und Temperatur im kritischen Punkt.

Isotopenzusammensetzung. Die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff besitzen die stabilen Isotope ^1H (Wasserstoff, H) und ^2H (Deuterium, D) sowie ^{16}O , ^{17}O und ^{18}O , die in der Hydrosphäre natürlich bedingt lokal schwanken. Die daraus resultierenden Dichteveriationen liegen im g m^{-3} -Bereich. Der Stoffmengenanteil der Wasserstoff- und Sauerstoffisotope in Wasser (und auch in Standardmeerwasser) wird relativ zu VSMOW als sogenannte Anreicherung δ angegeben.

VSMOW (IAEA, 2006) bezeichnet ein Wasserisotopenreferenzmaterial mit einer sehr genau bestimmten Häufigkeit der Isotopen ^1H , ^2H , ^3H , ^{16}O , ^{17}O und ^{18}O . VSMOW ersetzte sogenanntes SMOW. Mittlerweile ist es durch VSMOW2 (IAEA, 2009) abgelöst. Die Dichteunterschiede zwischen SMOW, VSMOW und VSMOW2 sind unbedeutend. Die Deuteriumanreicherung δ_{D} ist:

$$\delta_{\text{D}} = \frac{(n_{\text{D}}/n_{\text{H}})}{(n_{\text{D}}/n_{\text{H}})_{\text{VSMOW}}} - 1, \quad (3.14)$$

wobei n die jeweilige Stoffmenge ist und δ in ‰ angegeben wird.

Der Zusammenhang zwischen den Anreicherungen des Deuteriums usw. und der Dichtedifferenz zum VSMOW $\Delta\rho_{\text{Iso}}^{\text{H}_2\text{O}}$ wurde von Menaché *et al.* (1978) hergeleitet:

$$\frac{\Delta\rho_{\text{Iso}}^{\text{H}_2\text{O}}(T_{\rho_{\text{max}}}, p_0)}{\text{g m}^{-3}} = 0,233 \cdot \frac{\delta_{18}}{\text{‰}} + 0,0166 \cdot \frac{\delta_{\text{D}}}{\text{‰}}, \quad (3.15)$$

wobei $T_{\rho_{\text{max}}} = 3,98 \text{ °C}$ und δ_{18} die Anreicherung des ^{18}O ist. Menaché *et al.* gaben an, dass für natürliches Wasser der Zusammenhang $\delta_{17} \approx 1/2 \cdot \delta_{18}$ gilt, was bereits eingearbeitet wurde.

Reinheit. Für analytische Labore wurden Wasserreinheitsklassen in Richtlinien und Normen definiert. Am häufigsten anzutreffen sind ISO 3696:1987 und ASTM D1193:1991. Letztere legt mit *Type I* die höchste Reinheitsklasse fest: elektrische Leitfähigkeit $< 0,056 \text{ }\mu\text{S cm}^{-1}$, Konzentration des gesamten organischen Kohlenstoffs $< 50 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, Natriumkonzentration $< 1 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, Konzentration aller Chlorverbindungen $< 1 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ und Siliziumkonzentration $< 3 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. In GP40-A4-AMD ist zudem die Reinigung mit einem 200 nm-Filter zur Herstellung von Reinstwasser als Reagenz in Laboren festgelegt.

Fazit. Die Standardmeerwasserdichte wird mit der Substitutionsmethode relativ zur Wasserdichte gemessen. Die Wasserdichte wird mithilfe der Standardzustandsgleichung IAPWS-95 errechnet. Um die Wasserdichte auf 1 g m^{-3} genau angeben zu können, sind Isotopenzusammensetzung und Luftsättigung zu bestimmen. Die Wasserreinheit kann durch die elektrische Leitfähigkeit überprüft werden.

3.3 Substitutionsdensimeter für Atmosphärendruck

3.3.1 Planung

Für die Substitutionsdichtemessungen bei Atmosphärendruck wurde eine Messunsicherheit in der absoluten Dichte von 2 g m^{-3} angestrebt. Mit dem Gesetz der Unsicherheitsfortpflanzung für nichtkorrelierte Eingangsgrößen $U^{\rho_{\text{Subs}}} = U_1^{\rho_{\text{Subs}}} + U_2^{\rho_{\text{Subs}}} + \dots + U_n^{\rho_{\text{Subs}}}$ wurden die Beiträge $U_i^{\rho_{\text{Subs}}}$ einzelner Größen i zur angestrebten Dichteunsicherheit $U^{\rho_{\text{Subs}}}$ abgeschätzt. Aufwand und Nutzen der Methoden, Kalibrierungen usw. wurden anhand der Unsicherheitsbeiträge ermessen.

Wasserreferenzdichte. Die Unsicherheit in der IAPWS-95-Wasserdichte $\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}$ betrug $1,0 \text{ g m}^{-3}$. Da diese in einer Substitutionsdichtemessung unvermeidlich war, verkleinerte sich die „Reserveunsicherheit“, das heißt die angestrebte Messunsicherheit abzüglich der Unsicherheit in der Referenzdichte, auf $1,7 \text{ g m}^{-3}$. Die Unsicherheit in der Dichtedifferenz zwischen luftgesättigtem und luftfreiem Wasser betrug bis zu $1,4 \text{ g m}^{-3}$. Eine luftgesättigte Wasserreferenz hätte die Reserveunsicherheit signifikant verkleinert und zudem bei Erwärmung zur Bildung von Luftblasen geneigt. Der Luftgehalt war deshalb möglichst zu reduzieren.

Biegeschwingerdensimeter. Eine Temperaturmessung und -regelung war in das Biegeschwingerdensimeter integriert. Die Messunsicherheit war laut Hersteller 10 mK (\rightarrow Anh. 2.2). Das entsprach einem Unsicherheitsbeitrag zur Substitutionsdichte von $U_T^{\rho_{\text{Subs}}} \approx \rho \cdot (\alpha - \alpha_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot U^T = 1,2 \text{ g m}^{-3}$ für $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Um den Unsicherheitsbeitrag zu halbieren, wurde geplant, das interne Thermometer mit einer Unsicherheit von 5 mK zu kalibrieren. Die Dichte des Standardmeerwassers wird mit der Substitutionsmethode relativ zur Wasserdichte gemessen. Der Dichteunterschied zwischen Standardmeerwasser und Wasser beträgt höchstens 3% . Die Messunsicherheit in dieser Spanne wird durch die Linearität des Densimeters, den linearen Verlauf und dessen Stabilität während der Messung vorgegeben. Die Linearität war vom Zusammenhang zwischen der Periodendauer, der Dämpfung und der Dichte abhängig, der durch die Grund- und Schnelljustierung der Koeffizienten A, B usw. mit Dichtestandards festgelegt wurde. Die Unsicherheit der Linearität im Bereich der 3% wurde auf $1,0 \text{ g m}^{-3}$ geschätzt und war zu validieren. Das verkleinerte die Reserveunsicherheit auf $1,2 \text{ g m}^{-3}$.

Der lineare Verlauf konnte durch eine unbemerkte Nullpunktabweichung während einer Messung variieren. Eine Nullpunktabweichung hätte durch die Substitutionsgl. 3.11 erfasst werden können, wozu eine Messung der Luftdichte vor oder nach jeder Wasserdichtemessung nötig gewesen wäre. Da der Biegeschwinger nicht ohne eine Temperaturänderung und somit ohne eine Relaxation in der Periodendauer getrocknet werden konnte, war es unmöglich, kurz nach einer Wasserdichtemessung eine „relaxationsfreie“ Luftmessung zu erhalten.

Die Stabilität der Biegeschwingerdensimeter wurde mit Luft und Reinstwasser konservativ bestimmt, indem die Schnelljustierung längere Zeit nicht durchgeführt wurde. Die Abweichung in der Luftdichte betrug dann in seltenen Fällen bis zu $\pm 20 \text{ g m}^{-3}$, während sich die in der Wasserdichte auf bis zu $\mp 10 \text{ g m}^{-3}$ belief. Für eine Substitutionsdichtemessung an angereichertem Standardmeerwasser mit 1030 g m^{-3} folgte daraus eine Abweichung zwischen den mit Gln. 3.9 und 3.11 berechneten Substitutionsdichten von maximal $0,8 \text{ g m}^{-3}$ und zwischen den Gln. 3.10

und 3.11 von maximal $0,3 \text{ g m}^{-3}$. Eine Schnelljustierung wurde zur Minimierung der Nullpunktabweichung eingeplant. Da Nullpunktabweichungen keiner Systematik unterlagen, wurde die Stabilität der Wiederholbarkeit einer Substitutionsdichtemessung zugeordnet.

Füllsystem. Ein automatisiertes Füllsystem wurde geplant, um Standardmeerwasser und Wasser mehrmals und möglichst gleichmäßig zu füllen. Da beide Flüssigkeiten mischbar waren, sollte eine durch die andere ersetzt werden. Hätte man dabei zu wenig gespült, wäre die gemessene Wasserdichte zu groß gewesen, da angereichert worden wäre; die gemessene Standardmeewasserdichte wäre hingegen zu klein gewesen, da verdünnt worden wäre. Verunreinigungen hätten sich daher doppelt auf die Substitutionsdichte ausgewirkt. Hätte man zu viel gespült, wäre die Temperatur des Biegeschwingers signifikant verändert worden, sodass Relaxationen aufgetreten wären. Das Minimieren von Verunreinigungen und Relaxationen verlangte somit nach unterschiedlichen Flüssigkeitsmengen. Die verbliebene Reserveunsicherheit von $1,2 \text{ g m}^{-3}$ wurde für die Wiederholbarkeit der Substitutionsdichtemessung eingeplant, die die Wiederholbarkeit aller wiederkehrenden Prozesse beinhaltet.

3.3.2 Entwicklung

Das Füllsystem war für die Messunsicherheit von besonderer Bedeutung. Bisher wurden in Substitutionsdichtemessungen mit Biegeschwingerdensimetern neben Spritzen zum manuellen (Wolf, 2008, Feistel *et al.*, 2010) auch Probenwechsler (Uchida *et al.*, 2011) zum automatischen Füllen eingesetzt. In diesem Kapitel wird der Aufbau des Füllsystems ausgehend von einem kommerziellen Probenwechsler hin zu einem eigens entwickelten Ventilsystem dargelegt.

3.3.2.1 Wasserreferenz

Die Wasserreferenz wurde aus Leitungswasser hergestellt, das nahe der PTB Braunschweig gefördert wurde. Das Leitungswasser wurde mit einem Reinstwassererzeuger (Smart2Pure, TKA Wasseraufbereitungssysteme GmbH, Niederelbert) aufbereitet. Dieser lieferte dank Vorbehandlungsmodul mit Umkehrosmosemembran, Reinstwassermodul mit Ionenaustauscher und 200 nm-Filter das für alle Substitutionsmessungen verwendete Reinstwasser mit der Reinheitsklasse *Type I*. Zur Entgasung siedete das Reinstwasser für 30 min bei minimaler Wärmezufuhr (zzgl. 30 min Erwärmung). Direkt danach wurde es heiß in Borosilikatglasgefäße abgefüllt, die mit polytetrafluorethylenbeschichteten Septen aus Kautschuk und Bördelrandkappen luftdicht verschlossen wurden. Es wurde so viel abgefüllt, dass ein Luftvolumen verblieb. Das Reinstwasser kühlte anschließend bei einer Raumtemperatur von $\approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ab, wodurch in den Glasgefäßen ein Unterdruck herrschte, und wurde innerhalb einer Woche verbraucht.

3.3.2.2 Aufbau

Probenwechsler. Die Entwicklung des Substitutionsdensimeters begann mit einem automatischen Probenwechsler (Xsample 122 mit 24er Magazin, Anton Paar GmbH, Graz, Österreich), der als Modul in das Densimeter eingebaut wurde (\rightarrow Abb. 3.7). Eine Peristaltikpumpe saugte abwechselnd 20 mL Wasser oder Standardmeerwasser aus 50 mL-Borosilikatglasgefäßen in den Biegeschwinger. Das Standardmeerwasser wurde in 250 mL-Gefäßen ausgeliefert, weshalb es in die 50 mL-Gefäße für den Probenwechsler umgefüllt werden musste. Dazu wurde parallel zum Substitutionsdensimeter ein transparenter Kunststoffkasten zum Umfüllen des Standardmeewassers unter einer wassergesättigten Luftatmosphäre aufgebaut. Die Wassersättigung wurde

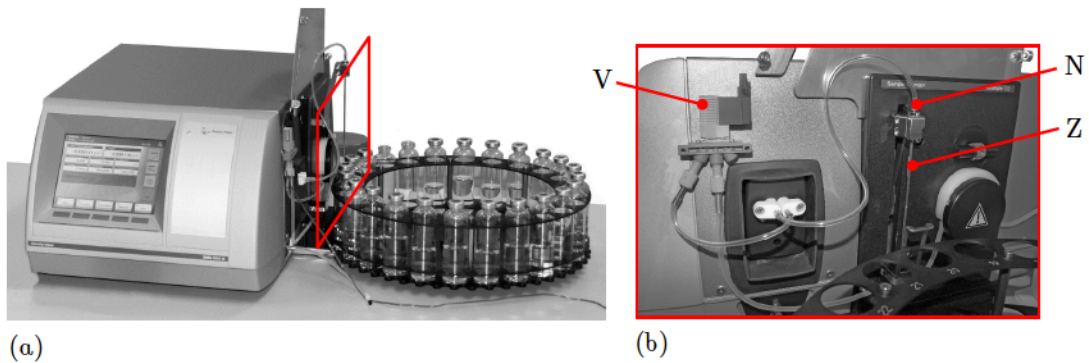


Abb. 3.7. Biegeschwingerdensimeter mit Probenwechsler (ohne Sicherheitsabdeckung).
a. Gesamtansicht. Das Magazin enthält luftfreies Reinstwasser und Meerwasser in 50 mL-Gefäßen, die mit Bördelrandkappen verschlossen sind. *b. Nadel und Ventil.* Das Wasser bzw. Meerwasser strömt direkt in den Biegeschwinger. Das Absperrventil (V) ist nachgeschaltet, um das Rückströmen des Meerwassers zu verhindern. Die Peristaltikpumpe ist allen Komponenten nachgeschaltet, da der Peristaltikschlauch aus Silikon Wasser aufnimmt. An die Nadel (N) des Probenwechslers ist ein Zusatzröhrchen (Z) angelötet, damit beim Pumpen durch die Nadel Luft in ein Gefäß nachströmen kann.

durch eine große Oberfläche feuchter Tücher herbeigeführt. Da feuchte Luft eine kleinere Dichte besitzt als trockene Luft, wurde das Umfüllen oben im Kasten durchgeführt. Die Durchreiche war unten. Die 50 mL-Gefäße wurden mit Septen und Bördelrandkappen luftdicht verschlossen. Da das entgaste Wasser heiß in die 50 mL-Gefäße gefüllt wurde, stellte sich nach dem Abkühlen in den Wassergefäßen ein Unterdruck ein.

Die Nadel (N) des Probenwechslers, mit der die Septen durchstoßen wurden, hatte ein auf Höhe des Septums angelötetes Zusatzröhrchen (Z). Durch das Röhrchen wurde sichergestellt, dass während des Pumpens Luft nachströmen konnte, damit kein Unterdruck in den Gefäßen entstand. Beim Pumpen des Standardmeerwassers strömte trockene Umgebungsluft in die Gefäße nach, wodurch Wasser an der Oberfläche verdunsten konnte. Da einmalig 20 mL Standardmeerwasser pro Gefäß nahe dessen Boden durch die Nadel entnommen wurden, war Wasserverdunstung in nachströmende Luft unbedeutend.

Beim Durchstechen der Septen der Wassergefäße fiel auf, dass durch den Unterdruck Standardmeerwasser aus dem Densimeter in das Wassergefäß zurückströmte. Vom Durchstechen des Septums mit der Nadelspitze bis zur Höhe des Zusatzröhrchens dichteten die Septen das Gefäß nahezu luftdicht ab. Da die Leitungen aus Tygon und Silikon bestanden, war das Leitungsvolumen flexibel. Ein Absperrventil wurde zur Minimierung der Rückströmung zwischen Pumpe und Densimeter eingebaut. Infolgedessen baute sich der Unterdruck in den Gefäßen nach dem Durchstechen des Septums mit der Nadel jedoch schlagartig durch das Zusatzröhrchen ab. Die Luft strömte so schnell in ein Gefäß, dass sie teils die Wasseroberfläche durchschlug und in Form von Luftbläschen wieder auftrieb. Danach war unklar, welche Luftsättigung das Wasser besaß.



Abb. 3.8. Biegeschwingerdensimeter mit T-Ventilsystem. Das Standardmeerwasser (im Foto Reinstwasser) wird direkt aus den gelieferten 250 mL-Gefäßen gepumpt. Die Peristaltikpumpe ist dem T-Ventil vorgeschaltet. Die Schläuche, die auf die Nadeln, Ventile usw. aufgesteckt sind, waren undicht, als die Pumpe allen Komponenten nachgeschaltet war. Das T-Ventil erhöht den Strömungswiderstand. Das Schlauchmaterial ist nicht dauerhaft resistent gegen Standardmeerwasser.

Durch die Nadel des Probenwechslers wurden abwechselnd Standardmeerwasser und Wasser gepumpt. Da die Septen beim Herausziehen der Nadel aus einem Gefäß das meiste Wasser bzw. Standardmeerwasser zurückhielten, war visuell keine Verschleppung von Wasser in Standardmeerwasser oder umgekehrt feststellbar. Um dennoch Salzkrusten an der Nadelspitze zu vermeiden, wurden zwei offene 50 mL-Gefäße mit luftgesättigtem Reinstwasser in das Magazin des Probenwechslers gegeben. Direkt nach dem Pumpen des Standardmeerwassers wurde die Nadel für einige Sekunden in das luftgesättigte Reinstwasser getaucht. Der Probenwechsler wurde durch das Densimeter angesteuert, das wiederum durch eine serielle Schnittstelle angesteuert wurde. Die Grundeinstellungen erlaubten es nicht, die Geschwindigkeit der Nadel beim Einstechen zu regulieren, was das Problem der Luftsättigung des Wassers einfach gelöst hätte. Der Probenwechsler wurde für das Substitutionsdensimeter nicht weiterverwendet.

T-Ventilsystem. Die Entwicklung wurde mit einem T-Ventil bzw. 3/2-Wegeventil zum Wechsel zwischen Standardmeerwasser und Wasser fortgesetzt (→ Abb. 3.8). Während einer Substitutionsdichtemessung wurde jetzt mehrmals aus demselben Meerwassergefäß gepumpt. Dadurch wurde die Verdunstung des Wassers in die nachströmende Raumluft signifikant. Zwar entfielen durch das T-Ventil das Umfüllen und die Verschleppungen an der Nadelspitze, doch wies es im Inneren einen komplexen Aufbau und Übergänge mit unterschiedlichen Durchmessern auf. Das bedeutete Toträume beim Spülen und führte zu größeren Fördermengen mit langen Pausen, um das Standardmeerwasser zu lösen. Da jedes Gefäß ≈ 230 mL Standardmeerwasser enthielt und nur die Hälfte davon für Messungen verwendet werden sollte, wären weniger als fünf Substitutionsdichten pro Standardmeerwassergefäß und Tag zustande gekommen. Das Füllsystem mit einem T-Ventil wurde deshalb weiterentwickelt.

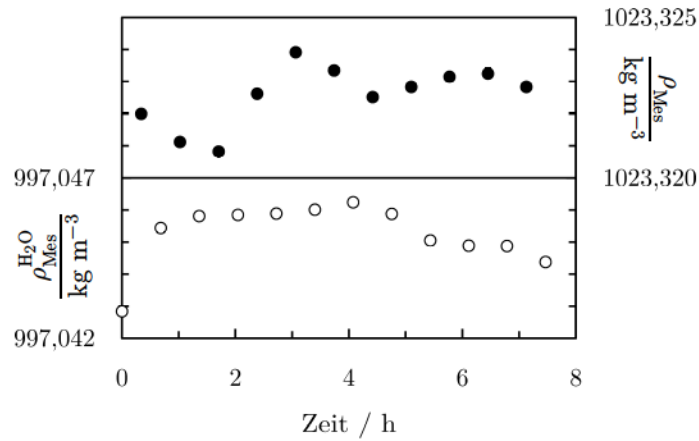


Abb. 3.9. Substitutionsdichtemessung mit dem T-Ventilsystem an Standardmeerwasser mit $S = 35 \text{ ‰}$ bei 25 °C und Atmosphärendruck. Nach der ersten Messung der Wasserdichte $\rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}}$ gibt es einen Sprung von 2 g m^{-3} . Der Wechsel von Wasser zu Standardmeerwasser ist nicht rückstandsfrei und somit auch alle folgenden Wechsel nicht. Die Substitutionsdichte ist deshalb bis zu 4 g m^{-3} zu klein. Wäre die Standardmeerwasserdichte ρ_{Mes} zuerst gemessen worden, hätte es einen negativen Sprung zwischen der ersten und zweiten Messung an Standardmeerwasser gegeben.

Die Entscheidung darüber, ob ein Wechsel zwischen Standardmeerwasser und Wasser rückstandsfrei bewerkstelligt werden konnte, stellte während der Entwicklung des Substitutionsdensimeters ein fortwährendes Problem dar. Da unsaubere Wechsel die Wasserdichte zu groß und die Standardmeerwasserdichte zu klein erscheinen ließen, war die Substitutionsdichte doppelt betroffen. Um eine Messunsicherheit in der Substitutionsdichte von 2 g m^{-3} zu realisieren, durfte nur ein „Rückstand“ von signifikant kleiner als 1 g m^{-3} feststellbar sein. Um solche Rückstände zu identifizieren, war eine Wiederholbarkeit und Auflösung der Einzelmessungen von besser als 1 g m^{-3} notwendig (\rightarrow Abb. 3.9).

3T-Ventilsystem. Die Entwicklung mündete in ein Füllsystem mit drei T-Ventilen, in dem Luftblasen den Wechsel zwischen Standardmeerwasser und Wasser optimierten. Die Luftblasen füllten den Querschnitt aus und erreichten so Leitungsränder und Toträume. Dadurch konnten die Fördermengen stark reduziert und somit mehr Substitutionsdichten pro Meerwassergefäß gewonnen werden. Die in das Meerwassergefäß und für die Luftblasen angesaugte Luft wurde befeuchtet, um Wasserverdunstung aus dem Standardmeerwasser zu vermeiden (\rightarrow Abb. 3.10).

Bei der technischen Umsetzung wurde zur Reduzierung der Fördermenge für das Spülen darauf geachtet, das Volumen und Toträume zu minimieren (\rightarrow Abb. 3.11a). Dazu wurden die Leitungen gekürzt und an Übergängen mit unterschiedlichen Durchmessern die kleineren Durchmesser bis auf die größeren Durchmesser konisch aufgebohrt. Die Luftblasen konnten so den Querschnitt an den Übergängen besser füllen. Für die Zukunft wurde ein kompakter Adapter aus Polyetheretherketon angedacht, der den Biegeschwinger und die Ventile direkt verbindet, um weniger Übergänge unterschiedlicher Durchmesser zu erzielen und das Volumen weiter zu minimieren. Die Luftbefeuchtung wurde unkompliziert umgesetzt (\rightarrow Abb. 3.11b). Alle benetzten Materialien waren resistent gegen Meerwasser und Wasser.

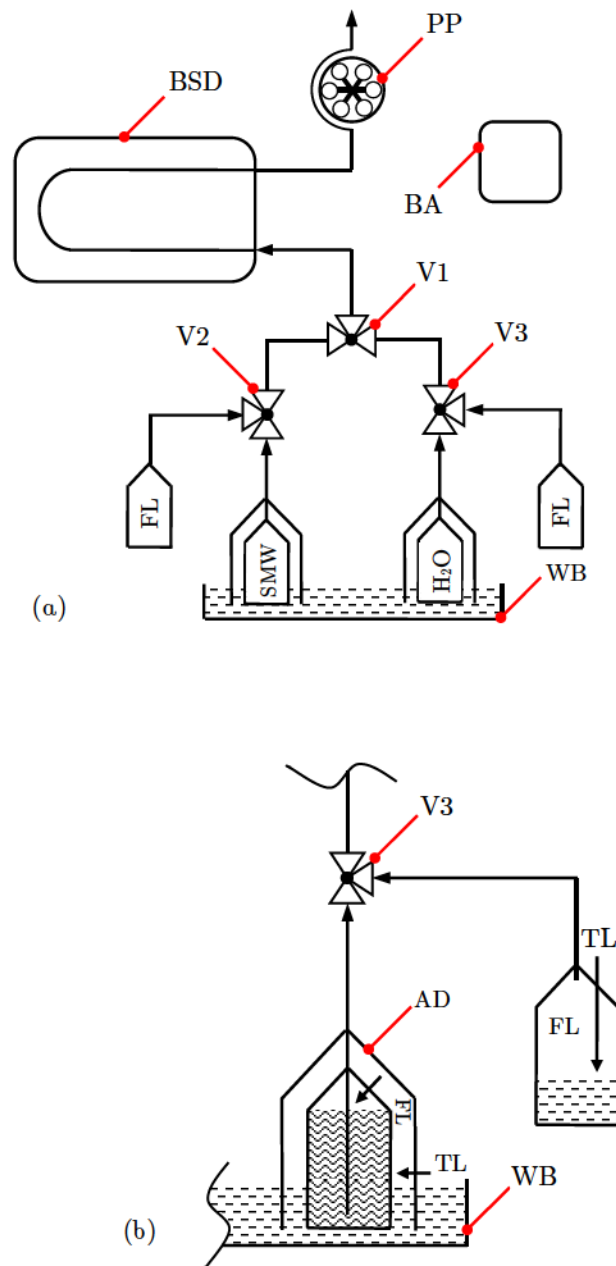


Abb. 3.10. Substitutionsdensimeter für Atmosphärendruck. *a. Gesamtansicht.* Die Peristaltikpumpe (PP) ist dem Biegeschwingerdensimeter (BSD) nachgeschaltet und arbeitet im Saugbetrieb. Standardmeerwasser (SMW) und Wasser (H_2O) werden mit Hilfe eines Wasserbades (WB) auf eine ähnliche Temperatur gebracht. Durch zwei zusätzliche Ventile (V2, V3) strömt bei Bedarf vor dem Ventil (V1) schrittweise Luft ins Füllsystem. Die Luft wird zu querschnittsfüllenden Luftblasen. *b. Luftbefeuchtung.* Trockene bzw. wasserungesättigte Luft (TL) strömt unter die Abdeckung (AD), wird durch das Wasserbad befeuchtet (FL) und strömt weiter in ein 250 mL-Gefäß, in dem sie das abgepumpte Volumen des Standardmeerwassers füllt. Die Luftblasen werden aus trockener Luft gebildet, die zuvor in zwei halbgefüllten 50 mL-Wassergefäßen befeuchtet wurde. © Bureau International des Poids et Mesures. Reproduziert mit Genehmigung von IOP Publishing Ltd. Alle Rechte vorbehalten.

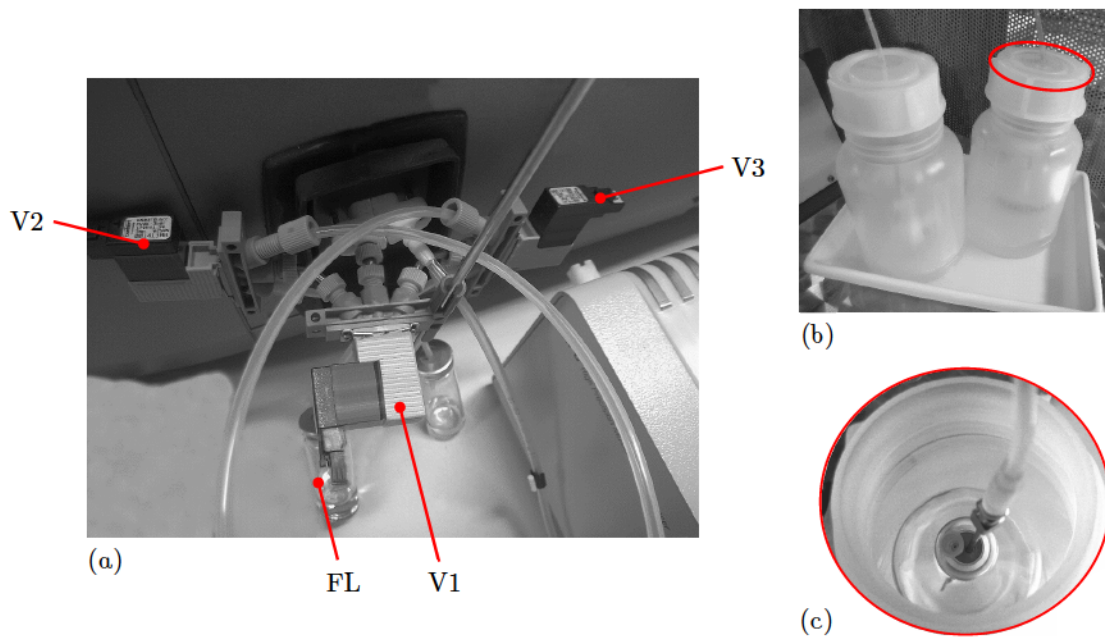


Abb. 3.11. Substitutionsdensimeter für Atmosphärendruck. *a. 3T-Ventilsystem.* Das Ventil ist direkt an das Biegeschwingerdensimeter angeschlossen. Edelstahlleitungen verbinden die Ventile und das Densimeter. Die zwei sichtbaren Leitungen aus Polytetrafluorethylen verbinden die Ventile mit den 250 mL-Gefäßen. Zwei nicht sichtbare Leitungen führen zu den 50 mL-Gefäßen mit feuchter Luft (FL). Die Dichtungen aus Polyetheretherketon und Fluorkautschuk sind mindestens grobvakuumfest. *b. Wasserbad mit Abdeckungen.* Die Abdeckungen besitzen knapp über dem Wasserspiegel kleine Bohrungen. *c. Glasgefäß unter offener Abdeckung.* Die Septen der 250 mL-Gefäße werden vor den Messungen mit einer Zusatznadel vorsichtig angestochen. Luer-Adapter verbinden die Edelstahlnadeln mit den Leitungen.

Der Druck wurde indirekt mit einem Barometer bestimmt. Die Ventile waren elektromagnetisch geschaltete, sogenannte Flipperventile. Eine Peristaltikpumpe mit sechs Rollen förderte ausreichend präzise Mengen. Ein Thermostat mit Wasser diente zur Kühlunterstützung und wurde in Messungen unter 20 °C bei $T - 2\text{ °C}$ betrieben. Die Peltierelemente des Densimeters wurden durch die externe Kühlung weniger beansprucht. Der Thermostat stabilisierte die Temperatur $T - 2\text{ °C}$ auf $\pm 10\text{ mK}$ (\rightarrow Tab. 3.2).

Tab. 3.2. Komponenten des Substitutionsdensimeters für Atmosphärendruck.

Komponente	Typ	Hersteller
Densimeter	5000 M	Anton Paar GmbH, Graz, Österreich
Barometer	300	Vaisala Oyj, Vantaa, Finnland
Ventile	6604 (3/2)	Bürkert GmbH, Ingelfingen
Schalter	K8090	Velleman NV, Gavere, Belgien
Peristaltikpumpe	ISM 831C	Ismatec GmbH, Wertheim-Mondfeld
Thermostat	F6-C25	Thermo Haake GmbH, Karlsruhe



Abb. 3.12. Steuerprogramm nach einer automatischen Messung bei Atmosphärendruck. Der Ablauf einer automatischen Messung wurde in der Steuerdatei „Beispielmessung.xls“ festgelegt, vom Programm eingelesen und abgearbeitet. Der zeitliche Fortschritt wurde dargestellt.

3.3.2.3 Steuerung

Das Substitutionsdensimeter wurde durch ein Computerprogramm gesteuert. Mit dem Steuerprogramm wurde die Substitutionsdichtemessung automatisiert. Dadurch waren Abläufe weniger fehleranfällig, nachverfolgbar und miteinander vergleichbar. Zudem wurde die Dauer einzelner Schritte wie der Wechsel zwischen Standardmeerwasser und Wasser, das Äquilibrieren usw. festgelegt, was die Wiederholbarkeit der Substitutionsdichtemessungen verbesserte.

Das Steuerprogramm wurde mit einem grafischen Programmiersystem (LabVIEW 11, National Instruments Corp., Austin, Vereinigte Staaten) geschrieben und für parallel ablaufende Prozeduren konzipiert. Eine der acht Komponenten, die seriell Daten übertrugen, reagierte sehr zeitverzögert. Insbesondere da ein Programm-Hochdruckregler implementiert wurde, der einen kontinuierlichen Datenstrom erforderte, hätten stets seriell ablaufende Prozeduren die Hochdruckstabilität gemindert. Die Bedienoberfläche des Steuerprogramms wurde für ein Fenster konzipiert. Um viele Bedien- und Anzeigeelemente darzustellen, wurden Reiter eingeführt und einer logischen Struktur unterworfen (→ Abb. 3.12).

Der Ablauf einer automatischen Messung wurde in einer Steuerdatei festgelegt und vom Programm eingelesen. Die Steuerdatei einer automatischen Messung enthielt eine Liste sogenannter Methoden mit zugehörigen Parametern. In Substitutionsdichtemessungen wurden die Methoden „Füllen 5000 M“ und „Dichte 5000 M“ verwendet. Durch „Füllen [..]“ wurden die T-Ventile für Luft–Standardmeerwasser und Luft–Wasser sowie die Peristaltikpumpe angesteuert. Durch „Dichte [..]“ wurde im Programm des Biegeschwingerdensimeters eine gleichnamige Methode zur Dichtemessung gestartet.

Während einer automatischen Messung wurde der Ablauf durch das Steuerprogramm protokolliert. Eine manuelle Steuerung über das Programm war während einer automatischen Messung nur über den sogenannten Wartungsbetrieb möglich, der konsequent und detailliert dokumentiert wurde. Daneben wurden auch auftretende Fehlermeldungen protokolliert, die im Steuerprogramm selbst generiert und von Komponenten seriell gemeldet wurden. Nach einer Messung wurden die Daten automatisch aus dem Protokoll extrahiert. Protokoll und Messdaten wurden in die Steuerdatei geschrieben. Die Steuerdatei enthielt auch die Berechnung der Substitutionsdichte aus den Messdaten.

3.3.2.4 Füllung

Das Füllen wurde für die Wiederholbarkeit der Substitutionsdichtemessung optimiert. Einerseits war dazu die Temperaturänderung des Biegeschwingers beim Füllen zu minimieren, wozu die Füllmenge zu verkleinern war. Andererseits war nach einem Wechsel kein Rückstand von Wasser in Standardmeerwasser oder umgekehrt im Biegeschwinger zu hinterlassen, wozu die Füllmenge zu vergrößern war. Um die Wirkungen der Temperaturänderungen auf die Dichtemessung zu minimieren, war zudem eine hohe Füllmengenpräzision gefordert.

Zur Optimierung des Ablaufs wurden zunächst die Anzahl der Luftblasen, die Füllmenge und der Füllstrom herangezogen: Durch die hohe Oberflächenspannung des Wassers formieren sich die Luftblasen möglichst kugelförmig und füllen so bei ausreichendem Volumen den Querschnitt. Bei kleinem Füllstrom bleiben die Blasen häufig hängen und zerreißen eventuell zu Blasen, die kleiner sind als der Querschnitt. Zu kleine Blasen werden jedoch schlechter abtransportiert als querschnittsfüllende Blasen und ruinieren die Dichtemessung. Da jedoch auch querschnittsfüllende Blasen bei kleinem Füllstrom zerreißen und hängen bleiben können, wird ein Mindeststrom benötigt. Zwar sorgt der Mindeststrom für einen reibungslosen Blasentransport, doch sind die transportierten Blasen dann nicht mehr querschnittsfüllend, sodass an Leitungsrändern und in Toträumen mehr Rückstände verbleiben. Zur Entfernung solcher Rückstände wurde deshalb die Zeit als Variable hinzugezogen: Da Standardmeerwasser und Wasser mischbar sind, werden Rückstände mit der Zeit gelöst bzw. verdünnt und so durch Luftblasen abtransportierbar. Da die Diffusion träge ist, ist die Zeit zum Lösen gegenüber der Zeit zum Abtransport sehr lang.

Der optimierte Ablauf der Füllung war metastabil und wurde durch unzählige Versuche eruiert: Die Luftblasen wurden durch Schalten eines T-Ventils (im jeweiligen Ast) generiert und in fünf Durchläufen durch das T-Ventil (zum Wechsel zwischen den Ästen) und den Biegeschwinger gepumpt. Zwischen den Durchläufen wurde eine längere Zeit zum Lösen gewartet. Da die Diffusionswege möglicher Rückstände nach jedem Durchlauf länger wurden, stieg die Wartezeit

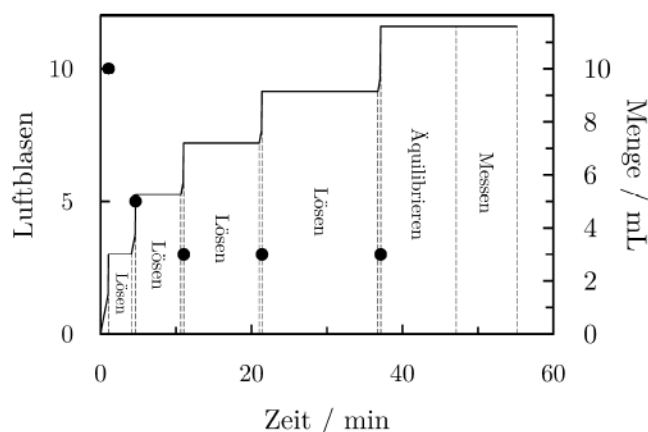


Abb. 3.13. Füllprozedur des 3T-Ventilsystems. Zunächst werden mit 10 Luftblasen (●) im Wasser über 99 % des Standardmeerwassers abtransportiert. Dann löst das Wasser für 2 min verbliebenes Standardmeerwasser (oder umgekehrt). In den nächsten zwei Durchgängen werden weniger Blasen verwendet und es wird länger gelöst. Nach dem dritten Durchgang wurden in den Versuchen keine Rückstände mehr festgestellt. Um sicherzugehen, wurden zwei weitere Durchgänge hinzugefügt.

von anfänglich 2 min auf 15 min an. Da die abtransportierten Rückstände pro Blase mit jedem Durchlauf abnahmen, wurde die Blasenanzahl schrittweise von anfänglich 10 auf 3 reduziert. Die Blasen wurden mit einem Füllstrom von 3 mL min^{-1} generiert und mit 20 mL min^{-1} durch den Biegeschwinger transportiert. Die insgesamt gepumpte Menge betrug 12 mL und die Zeit für die Durchläufe 37 min (\rightarrow Abb. 3.13).

3.3.2.5 Messung

Vor einer Messung stabilisierte sich die Periodendauer des noch mit Luft gefüllten Biegeschwingers zunächst für mindestens 8 h bei konstanter Messtemperatur. Die Messung umfasste mindestens je acht einzelne Messungen der Standardmeerwasser- und Wasserdichte, d. h. acht Substitutionsdichtemessungen. Wasser wurde stets zuerst und zuletzt gemessen. Jedem Wechsel zwischen Standardmeerwasser und Wasser mit 37 min zum Füllen folgten 10 min zum Äquilibrieren und schließlich 8 min zur Dichtemessung. Die Messung von zehn Substitutionsdichten dauerte daher $\approx 20 \text{ h}$ (\rightarrow Abb. 3.14a).

Die Wasser- und Standardmeerwasserdichten wurden automatisch durch das Biegeschwingersdensimeter gemessen. Da die Auflösung in der Dichte herstellereitig auf 1 g m^{-3} begrenzt worden war, wurde durch das Hinzufügen einer „Kundenfunktion“ (Anton Paar GmbH, 2012) die Auflösung auf $0,1 \text{ g m}^{-3}$ verbessert. Das Signalrauschen in der Periodendauer bei $3700 \mu\text{s}$ bzw. 1000 kg m^{-3} entsprach $0,8 \text{ g m}^{-3}$. Um von der besseren Auflösung zu profitieren, wurde jede Messung aus zehn Teilmessungen gemittelt. Die Einstellungen zur Auflösung und zu den Teilmessungen wurden als Methode „Dichte 5000 M“ im Densimeter gespeichert. Die mit dem Densimeter gemessene Temperatur variierte während einer gesamten Messung um weniger als $\pm 1 \text{ mK}$.

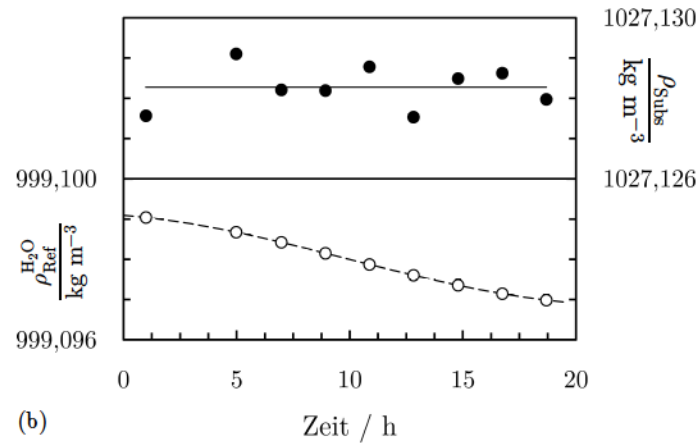
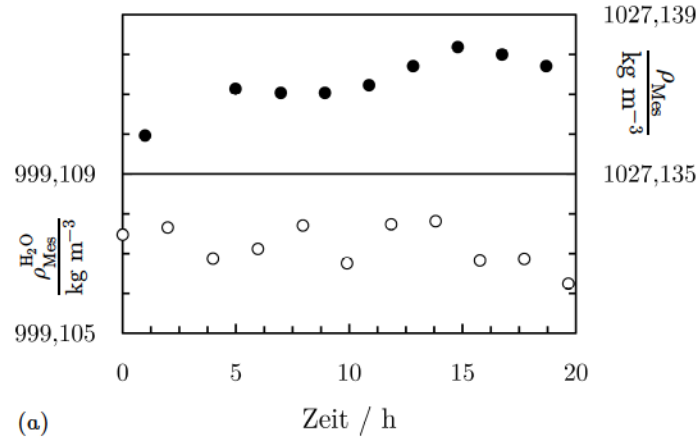


Abb. 3.14. Substitutionsdichtemessung mit dem 3T-Ventilsystem an gefiltertem Nordatlantikmeerwasser mit $S = 36,5 \text{ ‰}$ bei 15 °C und Atmosphärendruck. *a. Messung.* Die Wasserdichte $\rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}}$ sinkt geringfügig, wohingegen die Meerwasserdichte ρ_{Mes} um 2 g m^{-3} ansteigt. Die zweite Meerwasserdichte war 8 g m^{-3} kleiner und wurde durch einen Ausreißertest identifiziert und entfernt. *b. Berechnung.* Die Wasserreferenzdichte $\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}$ ist anfangs 9 g m^{-3} kleiner als die gemessene Wasserdichte. Da allmählich Luft in das Wasser diffundiert, wodurch die Luftsättigung von initial 20 ‰ auf abschließend 100 ‰ ansteigt, sinkt die Wasserreferenzdichte um 2 g m^{-3} . Die $2 \text{ g m}^{-3} + 9 \text{ g m}^{-3} = 11 \text{ g m}^{-3}$ entsprechen der abschließenden Dichteabweichung des Densimeters. Die Substitutionsdichte ρ_{Subst} streut um $\pm 0,8 \text{ g m}^{-3}$ um das arithmetische Mittel (—).

3.3.2.6 Berechnung

Die Dichtemessdaten des Standardmeerwassers und Wassers wurden zunächst auf die ganzzahligen Temperaturen 5 °C, 10 °C usw. und auf den Druck $p_0 = 0,101\,325$ MPa korrigiert. Die Wasserdichte wurde linear auf die Zeitpunkte der Standardmeerwassermessungen interpoliert (\rightarrow Abb. 3.14b). Die Substitutionsdichte ρ_{Subs} wurde mit der Differenzgleichung berechnet:

$$\rho_{\text{Subs}} = \rho_{\text{Mes}} + \rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}}. \quad (3.16)$$

Die Wasserreferenzdichte $\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}$ wurde mit der Wasserisotopenkorrektur $\Delta\rho_{\text{Iso}}^{\text{H}_2\text{O}}$ und der zeitabhängigen Luftsättigungskorrektur $\Delta\rho_{\text{L}}^*(T, t)$ berechnet:

$$\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}} = \rho_0^{\text{H}_2\text{O}}(T, p_0) \cdot \left(1 + \frac{\Delta\rho_{\text{Iso}}^{\text{H}_2\text{O}}(\delta_{\text{D}}, \delta_{18})}{\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}(3,98\text{ °C}, p_0)} + \frac{\Delta\rho_{\text{L}}^*(T, t)}{\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}(T, p_0)} \right). \quad (3.17)$$

Da gelegentlich Luftbläschen im Biegeschwinger festgingen, wurden fehlerhafte Messungen durch den Ausreißertest von Grubbs (1969) automatisch identifiziert und entfernt.

3.3.3 Charakterisierung

Das Densimeter wurde erläutert, ohne die Größen zu beziffern, die zur Unsicherheit einer Substitutionsdichtemessung beitragen. In diesem Kapitel werden die Wasserreferenz, die Justierung und die Wiederholbarkeit dahingehend analysiert.

3.3.3.1 Wasserreferenz

3.3.3.1.1 Isotopenzusammensetzung

Leitungswasser und nichtentgastes Reinstwasser. Die Anreicherung des Deuteriums δ_{D} und des Sauerstoff-18 δ_{18} im Leitungswasser am Standort der PTB wurden seit 1985 mehrmals gemessen. Die Messungen zeigten, dass die Isotopenzusammensetzung stabil war. Messungen aus dem Jahr 2006 am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung in Leipzig ergaben $\delta_{\text{D}} = -59$ ‰ und $\delta_{18} = -8,5$ ‰ mit vernachlässigbaren Standardabweichungen. Messungen an nichtentgastem Reinstwasser zeigten insignifikante Abweichungen.

Entgastes Reinstwasser. Das Reinstwasser wurde zur Entgasung in einem 1 L-Rundkolben mit Glasfritteneinsatz (zum Gaswaschen) zum Sieden gebracht. Da dabei der Dampf nicht rückgeführt wurde und die leichteren Wasserstoff- und Sauerstoffisotope in der Gasphase häufiger vorkamen als in der Flüssigphase, reicherten sich beim Sieden die schweren Isotope im Reinstwasser an, was mit einem Dichteanstieg einherging.

Das Verdampfen durch Evakuieren wurde modelliert, um die Isotopenanreicherung theoretisch zu bestimmen (\rightarrow Anh. 2.1). Die Fraktionierungsfaktoren nach Horita & Wesolowski (1994) wurden herangezogen, um die Häufigkeit eines Isotops in der Flüssigphase im Verhältnis zur Häufigkeit in der Gasphase zu beziffern. Am Alfred-Wegener-Institut Bremerhaven wurde die Isotopenanreicherung experimentell untersucht (Budéus G, persönliche Korrespondenz, 2015). Reinstwasser wurde in einem offenen Gefäß zum Sieden gebracht, mindestens 50 % verdampft und dann die Isotopenanreicherung gemessen. Der Dichteanstieg nach der Verdampfung wurde

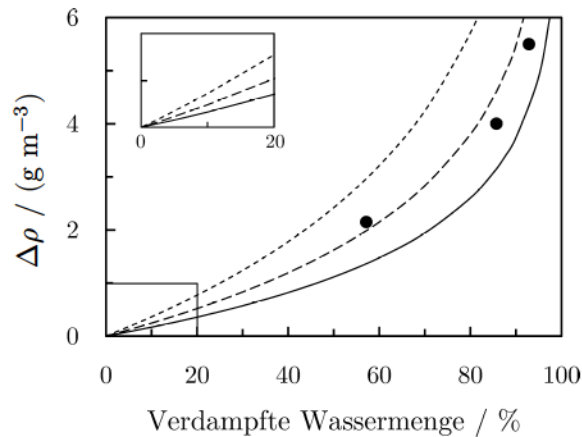


Abb. 3.15. Dichteanstieg $\Delta\rho$ des Wassers durch Isotopenanreicherung beim Sieden ohne Kondensatrückführung. Berechnete Kurven für das Evakuieren bei 20 °C (---), 60 °C (-.-) und 100 °C (—) und gemessene Punkte nach dem Sieden im offenen Glaskolben (●). Da das Berechnungsmodell von einer reinen Wassergasphase ausgeht, können die Punkte nur eingeschränkt den Kurven zugeordnet werden. Wenn die verdampfte Wassermenge nach dem Sieden 10 % beträgt, steigt die Dichte insignifikant um höchstens $0,3 \text{ g m}^{-3}$.

mit den theoretisch und experimentell ermittelten Isotopenanreicherungen bestimmt. Da zur Entgasung des Reinstwassers stets weniger als 10 % verdampft wurden, änderte sich die Dichte beim Sieden um deutlich weniger als $0,3 \text{ g m}^{-3}$ (\rightarrow Abb. 3.15).

3.3.3.1.2 Reinheit

Nichtentgastes Reinstwasser. Der Hersteller des verwendeten Reinstwassererzeugers gab für aufbereitetes Wasser die Reinheitsklasse ASTM D1193:1991 *Type 1* an (TKA GmbH, 2011). Die Konzentrationsgrenzwerte für Kieselsäure und Natrium dieser Reinheitsklasse waren derart klein, dass sie Dichteanstiegen von $\leq 0,06 \text{ g m}^{-3}$ entsprachen.

Die Konzentration der im Wasser enthaltenen Ionen konnte indirekt mit einer elektrolytischen Leitfähigkeitsmessung überprüft werden, da Wasser (ohne Fremdionen) eine sehr geringe Leitfähigkeit aufwies. Der Reinstwassererzeuger besaß dazu ein integriertes Messsystem, das kontinuierlich den in der Reinheitsklasse *Type 1* angegebenen Leitfähigkeitsgrenzwert überwachte. Vor Beginn der Reinstwasserentnahme für die Substitutionsdichtemessungen wurde das integrierte Messsystem mit einem Leitfähigkeitmessgerät (200 CR, Thornton Inc., Waltham, Vereinigte Staaten) validiert, das auf nationale Normale rückführbar war. Eine Überschreitung des Leitfähigkeitsgrenzwertes durch die integrierte Messung wurde nicht festgestellt.

Entgastes Reinstwasser. Das Reinstwasser wurde zur Entgasung in einem 1 L-Rundkolben aus Borosilikatglas (Duran) zum Sieden gebracht. Eine Prüfung der hydrolytischen Resistenz des Duran nach ISO 719, bei der 2 g Glaspulver mit einem Korndurchmesser von 0,4 mm bis 0,6 mm einer Wassermenge von 50 mL bei 98 °C ausgesetzt wurden, ergab eine Natriummolarität von $0,1 \text{ nmol kg}^{-1}$ nach 1 h (Schott AG, 2014). Rechnet man diese Molalität von der

Oberfläche des Glaspulvers auf die des 1 L-Rundkolbens um, resultierte daraus ein Dichteanstieg von $\ll 0,1 \text{ g m}^{-3}$. Silizium wurde in ISO 719 nicht berücksichtigt.

Eine andere Prüfung der hydrolytischen Resistenz von 10 mL-Zylinderampullen aus Borosilikatglas mit einer Zusammensetzung von 75 % SiO_2 , 11 % B_2O_3 , 7 % Na_2O und 5 % Al_2O_3 bei 121 °C ergab nach 60 min Siliziummolalitäten bis $6,4 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$ (Bohrer *et al.*, 2008). Rechnet man diese Molalität von der Oberfläche der 10 mL-Zylinderampulle auf die des 1 L-Rundkolbens um, resultierte daraus eine Siliziummolalität von $1,4 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$, was einem Dichteanstieg von $0,08 \text{ g m}^{-3}$ entsprach. Andere Borosilikatglasampullen mit 70 % SiO_2 verursachten dagegen einen Dichteanstieg von nur $0,04 \text{ g m}^{-3}$. Die mögliche SiO_2 -Abhängigkeit ließ für Duran (mit 80 % SiO_2) einen Dichteanstieg von $0,16 \text{ g m}^{-3}$ erwarten. Jedoch betrug der Dichteanstieg nach Umrechnung von 121 °C auf 100 °C gemäß dem Arrhenius-Ansatz mit der Aktivierungsenergie nach Perera & Doremus (1991) nur noch $0,06 \text{ g m}^{-3}$. Das zeigte zwar, dass der Dichteanstieg vernachlässigt werden konnte, doch auch, dass das Reinstwasser in Borosilikatglasgefäßen nicht wesentlich länger als 1 h sieden durfte, da sonst die Dichte durch den Glaszerfall signifikant anstieg.

3.3.3.1.3 Luftsättigung

Nach dem Abfüllen. Das Reinstwasser wurde durch Sieden entgast. Nach dem Sieden wurden stets $\approx 225 \text{ mL}$ heißes Reinstwasser in ein 250 mL -Borosilikatglasgefäß gefüllt, sodass ein Luftvolumen von $\approx 25 \text{ mL}$ verblieb. Da das Gefäß gleich nach dem Abfüllen geschlossen wurde, war die Temperatur noch nahe der Siedetemperatur, sodass Wasserdampf die meiste Luft verdrängt hatte. Während das geschlossene Gefäß auf etwa 20 °C abkühlte und der Dampfdruck sank, löste sich nichtverdrängte Luft teilweise im Reinstwasser. Nach dem Henry-Gesetz war die Stoffmenge eines im Reinstwasser gelösten Gases proportional zu seinem Gaspartialdruck im Gefäß. Der Druck im Gefäß setzte sich summarisch aus den Partialdrücken zusammen. Da der Druck durch die Temperatur beim Füllen bestimmt wurde, waren diese beiden Größen jeweils ein indirektes Maß für die Luftsättigung.

Da eine Luftsättigungsmessung des abgefüllten Reinstwassers wegen der kleinen Gefäßöffnung nicht möglich war, wurde die Luftsättigung indirekt bestimmt. Der Zusammenhang zwischen der Temperatur beim Füllen, dem Druck im Gefäß und der Luftsättigung wurde thermodynamisch modelliert (\rightarrow Anh. 2.1). Das Reinstwasser wurde beim Schließen des Gefäßes als luftfrei angenommen. Die Stoffmengen des N_2 , O_2 , Ar und CO_2 , die nach dem Abkühlen in Wasser gelöst waren, wurden mit den Henry-Konstanten nach Harvey *et al.* (2005) bestimmt. Die Luftsättigung wurde aus Messungen der Temperatur beim Füllen und des Drucks im Gefäß nach dem Abkühlen errechnet (\rightarrow Abb. 3.16).

Die Temperatur wurde mit einem Widerstandsthermometer gemessen, das in das Reinstwasser getaucht worden war. Der Druck wurde gemessen, indem eine Nadel, die an einem Drucksensor angebracht worden war, durch das Septum des Glasgefäßes gestochen wurde. Da dabei die Luft aus dem Totvolumen der Nadel und des Drucksensors in das Gefäß strömte, wurde der Druck korrigiert. Die Temperaturen lagen zwischen 90 °C und 94 °C und die Drücke zwischen 16 500 Pa und 26 500 Pa. Die daraus berechneten Luftsättigungen betrugen zwischen 12 % und 17 % bzw. zwischen 16 % und 26 %. Die Differenz zwischen den Luftsättigungen wurde dadurch

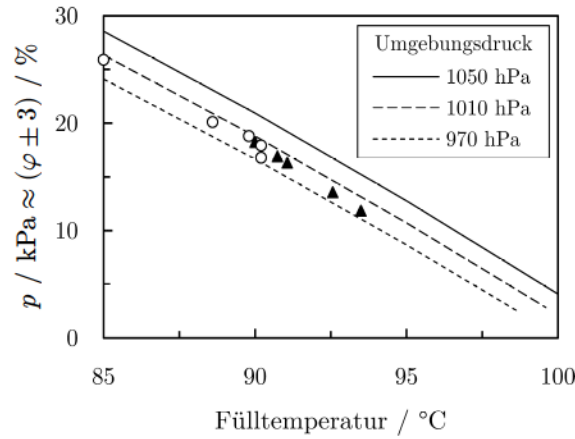


Abb. 3.16. Luftsättigung des Reinstwassers nach dem Abkühlen φ in Abhängigkeit von dessen Fülltemperatur. Die Luftsättigung in % und der Druck im Gefäß in kPa stimmen zu ± 3 % überein. Die Kurven (---, ---- und —) zeigen die theoretische Abhängigkeit zwischen Luftsättigung und Fülltemperatur, die näherungsweise proportional ist. Der Umgebungsdruck beim Abfüllen ist unerheblich. Die Luftsättigung wurde aus Druck- (\circ) und Temperaturmessungen (\blacktriangle) derselben Abfüllungen errechnet. Die Luftsättigungen aus den Temperaturen und die aus den Drücken sind gegeneinander versetzt.

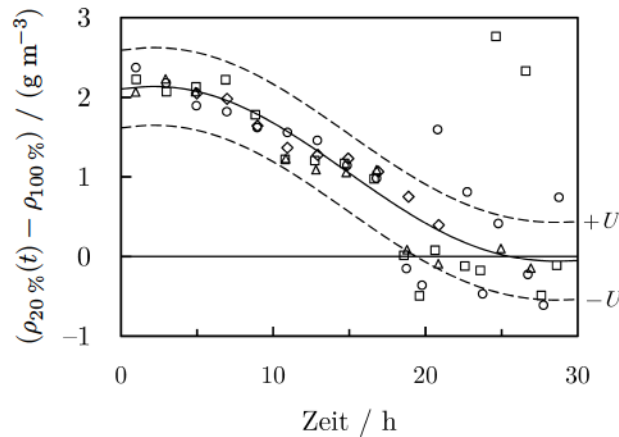


Abb. 3.17. Dichtedifferenz zwischen Reinstwasser mit (anfänglich) 20 % und 100 % Luftsättigung bei 20 °C. Die vier Messreihen (\circ , \square , \triangle und \diamond) zeigen den Dichteabfall, der durch die Luftsättigung ausgehend von 20 % verursacht wird. Die Luftsättigung ist nach ≈ 20 h erreicht. Danach streuen die Messwerte stark aufgrund von Luftblasen. Mit den vier Messreihen wurde eine Näherungskurve (—) gebildet. Die Unsicherheitskurven (---) entsprechen $U = 0,5 \text{ g m}^{-3}$ bzw. $U^\varphi = 20 \%$.

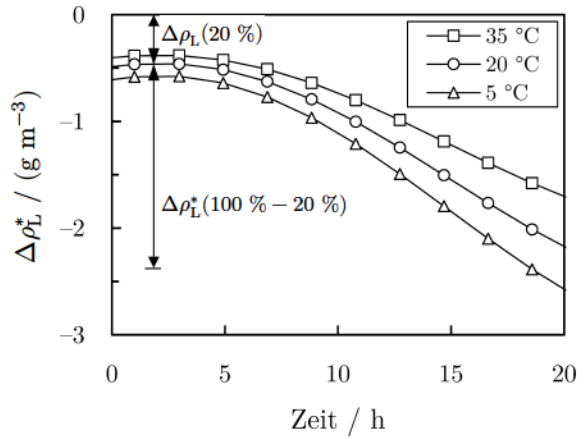


Abb. 3.18. Luftsättigungskorrektur $\Delta\rho_L^*$ der Referenzdichte des Reinstwassers. Mit der Zeit nimmt die Spreizung der Korrektur für verschiedene Temperaturen bis auf $1,0 \text{ g m}^{-3}$ zu. Für $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ist $\Delta\rho_L^* = \Delta\rho_L(20 \%) + \Delta\rho_L^*(100 \% - 20 \%) = 2,6 \text{ g m}^{-3}$.

verursacht, dass die gemessene Wassertemperatur als Lufttemperatur zur Berechnung der Sättigung angenommen wurde. Da der Druck in einem direkteren Zusammenhang zur Luftsättigung stand als die Temperatur, wurde mit dem Druck die Sättigung des abgekühlten Reinstwassers auf $\varphi_0 = 20 \%$ mit einer Messunsicherheit von $U^{\varphi_0} = 10 \%$ geschätzt. Die Dichtigkeit verschlossener Gefäße über mehrere Wochen wurde mit weiteren Druckmessungen überprüft.

Nach dem Öffnen. Die geschlossenen Borosilikatglasgefäße mit Reinstwasser wurden beim Vorbereiten des Füllsystems für eine Substitutionsdichtemessung geöffnet. Dazu wurde vorsichtig durch das Septum gestochen und die Lufteströmung infolge des Unterdrucks händisch reguliert. Fortan begaste das Reinstwasser ausgehend von $\varphi_0 = 20 \%$ Luftsättigung, was sich signifikant auf die Dichte auswirkte.

Die Dichte 20 %-luftgesättigten Reinstwassers wurde gegen die Dichte 100 %-luftgesättigten Reinstwassers bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen, um die weitere Luftsättigung im Hinblick auf die Dichte zu beziffern. Das luftgesättigte Reinstwasser wurde hergestellt, indem es für mehr als 5 min geschüttelt und für mehr als 24 h zum Äquilibrieren stehen gelassen wurde. Das Reinstwasser wäre sonst luftübersättigt gewesen, was Luftblasen im Biegeschwingerdensimeter verursacht hätte. Die Messungen folgten der gleichen Prozedur wie die Substitutionsdichtemessungen mit dem 3T-System, bei der das Reinstwasser vom Gefäßboden entnommen wurde. Die anfänglich gemessene Dichtedifferenz zwischen dem 20 %- und 100 %-luftgesättigten Reinstwasser betrug $2,1 \text{ g m}^{-3}$. Die Dichtedifferenz zwischen 0 % und 100 % Luftsättigung belief sich somit auf $2,6 \text{ g m}^{-3}$, was sehr gut mit den $2,4 \text{ g m}^{-3}$ von Harvey *et al.* (2005) übereinstimmte. Die Dichtedifferenz wurde nach 5 h kleiner, da nach und nach Luft in das Reinstwasser diffundierte. Zudem sank der Wasserspiegel im Gefäß durch die Entnahme zwischen den Messungen. Nach $\approx 20 \text{ h}$ war das Reinstwasser luftgesättigt (\rightarrow Abb. 3.17).

Die gemessenen Dichtedifferenzen wurden approximiert, um eine Luftsättigungskorrektur für die Wasserreferenzdichte zu erarbeiten (\rightarrow Anh. 2.1). Dazu wurden die für 20 °C errechnete Luftsättigung von 20 % und die bei 20 °C gemessene Dichteabnahme von $2,1 \text{ g m}^{-3}$ auf Temperaturen von 5 °C bis 35 °C umgerechnet. Die Luftsättigungskorrektur betrug bis zu $2,5 \text{ g m}^{-3}$ für eine nach 20 h gemessene Dichte bei 5 °C (\rightarrow Abb. 3.18).

3.3.3.2 Justierung

Dichte. Das Biegeschwingerdensimeter wurde durch den Hersteller grundjustiert. Das Verfahren war nicht offengelegt. Es war bekannt, dass zur Justierung größtenteils Flüssigkeiten verwendet worden waren, deren Dichten mit rückführbaren Wägedensimetermessungen mit Messunsicherheiten von 10 g m^{-3} bestimmt wurden. Da Biegeschwingerdensimeter großteils in der Petroleumindustrie eingesetzt wurden, waren mutmaßlich Öle mit Dichten von 700 kg m^{-3} bis 800 kg m^{-3} und Viskositäten bis über 200 mPa s verwendet worden. Da die Densimeter für bis zu 3000 kg m^{-3} ausgewiesen waren, waren zudem mutmaßlich Flüssigkeiten mit hohen Dichten wie Halogenmethane verwendet worden. Die Grundjustierung des Biegeschwingerdensimeters war zur Schnelljustierung auf die Luft- und Wasserdichte (und Viskosität) bei 20 °C normiert. Eine Schnelljustierung wurde vor jeder Substitutionsdichtemessung durchgeführt.

Temperatur. Die Temperatur wurde mit dem internen Thermometer des Densimeters gemessen. Dieses Thermometer wurde mit einem Millikelvinthermometer (MKT 50 mit zwei 100 Ω -Pt 74557, Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) justiert. Das Millikelvinthermometer besaß eine Messunsicherheit von 10 mK. Zur Verkleinerung der Messunsicherheit wurde das Millikelvinthermometer bei -10 °C bis 85 °C in Temperaturbädern kalibriert und justiert. Die Badtemperatur wurde durch einen Temperaturregler mit Heißleiterthermometer (PTC-41, Tronac Inc., Utah, Vereinigte Staaten) auf $\pm 0,3 \text{ mK}$ stabil geregelt. Als Temperaturnormal diente ein Sekundärnormalthermometer (909 mit 100 Ω -Pt, Isothermal Technology Ltd., Southport, Vereinigtes Königreich), das bei bis zu 150 °C mit einer Messunsicherheit von 2 mK in der PTB kalibriert worden war. Die Thermometer steckten zur Verbesserung der Temperaturhomogenität in einem aufgebohrten Stahlzylinder im Bad. Die Kalibrierabweichungen waren kleiner als 2 mK. Die Unsicherheit in der Thermometerjustierung wurde auf 3 mK geschätzt. Die Stabilität des Millikelvinthermometers wurde regelmäßig mit einer Galliumfixpunktzelle (Isothermal Technology Ltd.) überprüft.

Der U-förmige Biegeschwinger aus Borosilikatglas war $\approx 80 \text{ mm}$ lang. Die Auslenkung des oszillierenden Biegeschwingers nahm mit der Distanz zur Befestigung zu. Je weiter eine im Biegeschwinger oszillierende Meerwassermasse von der Befestigung entfernt war, desto mehr trug diese zur Oszillation bei. Deshalb war die Temperaturgenauigkeit im ersten Drittel des Biegeschwingers entscheidend für die Dichtegenauigkeit (Stabinger, 1994). Die Periodendauer des Biegeschwingers war maßgeblich durch die mechanischen Eigenschaften bedingt. Insbesondere die Materialdehnung war vom Elastizitätsmodul abhängig, der wiederum von der Temperatur abhängig war. Da die Materialdehnung an der Befestigung des Biegeschwingers am größten war, war die Temperaturpräzision an der Befestigung mitentscheidend für die Dichtegenauigkeit und -präzision. Die Temperaturpräzision wurde indirekt in der Wiederholbarkeit der Substitutionsdichtemessungen erfasst.

Die Temperatursensoren des Millikelvinthermometers wurden zur Justierung des internen Thermometers bis ans Ende in die mit Luft gefüllten Schenkel des Biegeschwingers eingeführt. Die Kunststofffassung der Temperatursensoren war ≈ 55 mm lang. Nach dem Koppeln des Millikelvinthermometers mit dem Densimeter kalibrierte und justierte das Biegeschwingerdensimeter das interne Thermometer bei $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ vollautomatisch. Eine Temperaturänderung samt –stabilisierung dauerte ≈ 1 h. Die Gesamtdauer betrug ≈ 8 h.

Kalibrierungen wurden anschließend zwischen $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Schritten in beiden Schenkeln des Biegeschwingers durchgeführt. Die Temperatur differierte zwischen beiden Schenkeln insignifikant um $0,2\text{ mK}$ bis $0,5\text{ mK}$. Die Kalibrierdifferenzen von bis zu 5 mK wurden durch das Hinzufügen einer weiteren „Kundenfunktion“ zur Korrektur verwendet, wodurch die Temperaturunsicherheit weiter verkleinert wurde. Die Messunsicherheit in der justierten Temperatur wurde auf 5 mK geschätzt. Die Stabilität des internen Thermometers wurde durch weitere Kalibrierungen nachgewiesen.

Druck. Der Druck auf das Standardmeerwasser und Wasser wurde indirekt mit einem Barometer (300, Vaisala Oyj, Vantaa, Finnland) gemessen. Das Barometer war auf nationale Normale rückführbar. Die Kalibrierabweichung betrug 200 Pa . Da die Substitutionsdichte unempfindlich auf diese Druckabweichung war, wurde die Kalibrierabweichung nicht korrigiert. Die Messunsicherheit im Druck wurde auf 200 Pa festgelegt.

3.3.3.3 Wiederholbarkeit

Messungen zur Bestimmung der Wiederholbarkeit und Stabilität des Substitutionsdensimeters wurden im Abstand von einem halben Jahr durchgeführt. Meerwasser mit $36,5\text{ ‰}$ wurde aus dem Nordatlantik oberflächennah entnommen, im Labor mit einem 450 nm -Filter gereinigt und in fortlaufend nummerierte 250 mL -Borosilikatglasgefäße abgefüllt. Von 60 Gefäßen wurden 11 für die Wiederholungsmessungen verwendet. Das aufbereitete Meerwasser wurde als homogen angenommen (\rightarrow Abb. 3.19a), jedoch zeigte sich eine Abhängigkeit der Dichte von der Reihenfolge der Abfüllungen (\rightarrow Abb. 3.19b). Eine Schichtung stellte sich vermutlich vor dem Abfüllen ein. Eine Instabilität des Substitutionsdensimeters war vor diesem Hintergrund nicht feststellbar. Die Wiederholbarkeit wurde dennoch konservativ mit der Standardabweichung $\sigma = 0,5\text{ g m}^{-3}$ mit den Freiheitsgraden $\nu = 10$ geschätzt und beinhaltete auch die Wiederholbarkeit der Reinstwasserherstellung.

3.3.3.4 Messunsicherheit

Zur Bestimmung der Messunsicherheit in der Substitutionsdichte wurde ein Modell erstellt, das das Wissen über die Wirkungen der Unsicherheiten in 11 Größen zusammenfasst. Die Annahmen über die Ähnlichkeit der Wasserreferenz (und des Standardmeerwassers) während der Messung und Berechnung sowie die Justierung des Densimeters wurden hinterfragt. Die kombinierte Unsicherheit wurde mit dem Gesetz der Unsicherheitsfortpflanzung unter Berücksichtigung der Korrelation durch die Justierung abgeschätzt (\rightarrow Anh. 2.1).

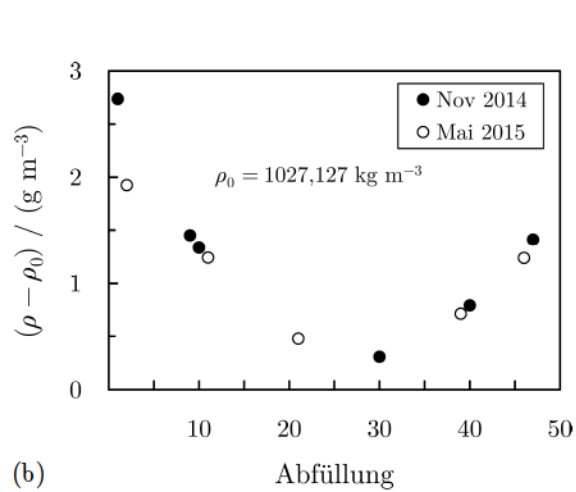
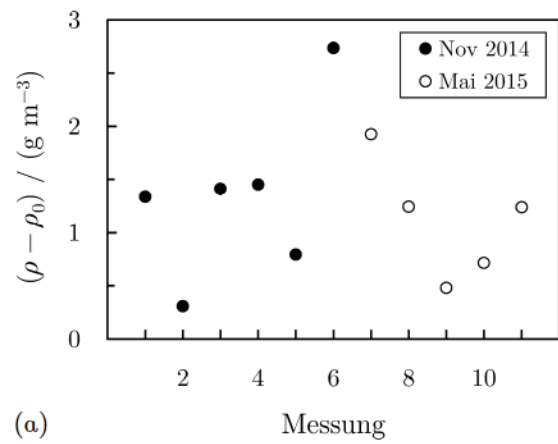


Abb. 3.19. Wiederholungsmessungen an gefiltertem Nordatlantikmeerwasser mit $S = 36,5 \text{ ‰}$ bei 15 °C und Atmosphärendruck. *a. Darstellung über der Messung.* Die Messungen streuen scheinbar zufällig um $\pm 1,5 \text{ g m}^{-3}$. *b. Darstellung über der Abfüllung.* Die Messungen von November 2014 und Mai 2015 zeigen sowohl für sich genommen als auch zusammen eine Abhängigkeit der Meerwasserdichte von der Abfüllung.

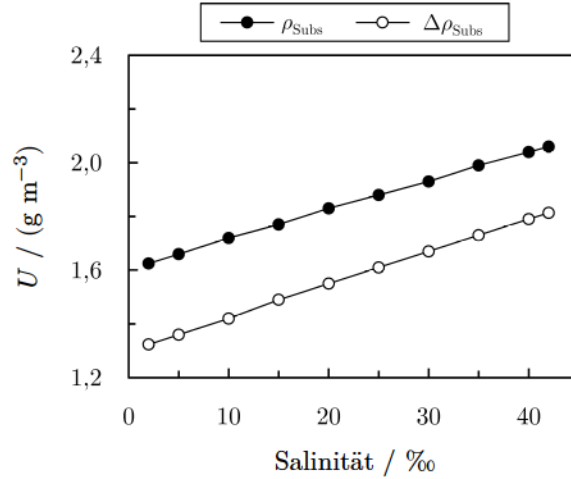


Abb. 3.20. Messunsicherheit U in der absoluten und relativen Substitutionsdichte ρ_{Subs} und $\Delta\rho_{\text{Subs}}$ für Atmosphärendruck. Die Unsicherheit in $\Delta\rho_{\text{Subs}}$ ist bis zu 20 % kleiner als die Unsicherheit in ρ_{Subs} .

Die Wasserreferenzdichte, die Wiederholbarkeit und die Justierung trugen zu $\approx 90\%$ zur Messunsicherheit in der Substitutionsdichte bei. Die Messunsicherheit belief sich auf $2,0 \text{ g m}^{-3}$ für 35‰ (\rightarrow Tab. 3.3).

Mit abnehmender Salinität sank die Dichtedifferenz zwischen Standardmeerwasser und Wasser, wodurch die Unsicherheit in der Justierung abnahm. Da die Substitutionsdichte die Messung der Standardmeerwasser- relativ zur Wasserdichte beinhaltet, kann die Differenz auch als relative Substitutionsdichte verstanden werden. Die Unsicherheit in der Wasserreferenzdichte entfällt dann (\rightarrow Abb. 3.20).

Tab. 3.3. Messunsicherheit in der absoluten Substitutionsdichte für $S = 35\text{‰}$ und Atmosphärendruck.

Größe x	Einheit $[x]$	Wert	Unsicherheit u_x	Sensitivität ^a $\partial y/\partial x$	Freiheitsgrade ν	Signifikanz $(u_x^y/u)^2$
Temperatur T	K	288,15	0,0025	$-6,88 \times 10^{-2}$	∞	3 %
Druck p	Pa	101325	200	$-2,31 \times 10^{-8}$	∞	0 %
¹⁸ O-Anreicherung δ_{18}	‰	-8,5	0,03	$-2,33 \times 10^{-4}$	∞	0 %
D-Anreicherung δ_D	‰	-59	0,4	$-1,66 \times 10^{-5}$	∞	0 %
Isotopenanreicherung ^b $\Delta\rho_{\text{Iso}}^{\text{H}_2\text{O}}$	kg m ⁻³	-0,0030	0,0002	1	∞	2 %
Luftsättigung φ	%	20	10	$2,85 \times 10^{-5}$	∞	8 %
Luftsättigung ^b $\Delta\rho_{\text{L}}^{\text{H}_2\text{O}}$	kg m ⁻³	-0,0006	0,0001	1	∞	1 %
Wasserdichte ^b $\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}$	kg m ⁻³	999,1026	0,0005	1	∞	26 %
Wiederholbarkeit ρ_{Subs}	kg m ⁻³	-	0,0005 ^c	1	10 ^c	26 %
Justierung $\rho_{\text{Mes}}/\rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}}$	kg m ⁻³	Pr/Ref ^d	0,0025 ^c	Pr/Ref ^d	99 ^c	34 %
Effektive Freiheitsgrade ν_{Eff}				121		
Kombinierte Unsicherheit u				0,0010 kg m ⁻³		
Unsicherheit U für $p = 95,45\%$				0,0020 kg m ⁻³		

^a Einheiten sind kg m⁻³/K, kg m⁻³/MPa usw.

^c Unsicherheit ist konservativ geschätzt.

^b Unsicherheit in Zustandsgleichung.

^d Unsicherheit ist zusammengefasst.

3.3.4 Validierung

Die Messunsicherheit in der Substitutionsdichte des Standardmeerwassers wurde auf 2 g m^{-3} geschätzt. Die Grundjustierung des Biegeschwingerdensimeters, die schätzungsweise ein Drittel dazu beitrug, war vom Hersteller durchgeführt worden. In diesem Kapitel wird die Validierung des Substitutionsdensimeters durch Vergleichsmessungen an Salzwasser mit einem hydrostatischen Wägedensimeter erläutert.

3.3.4.1 Hydrostatisches Wägedensimeter

Mit einem hydrostatischen Wägedensimeter wurde die Dichte des Salzwassers nach dem Archimedisches Prinzip bestimmt. Ein Senkkörper, durch einen Draht mit einer Waage verbunden, wurde in die Flüssigkeit getaucht. Der Senkkörper wurde durch die Gewichtskraft, die Auftriebskraft und die Haltekraft, die durch Wägen bestimmt wurde, in der Schwebe gehalten. Aus dem Kräftegleichgewicht am Senkkörper wurde die Dichte ermittelt. Das Wägedensimeter, das

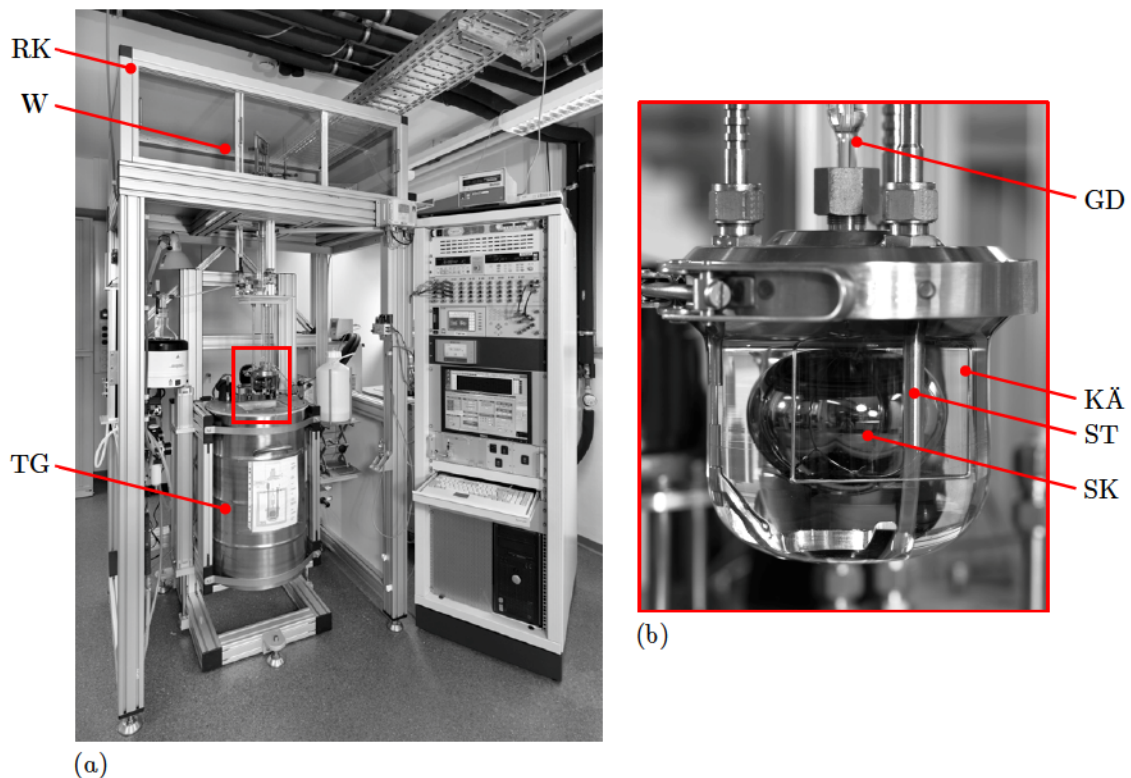


Abb. 3.21. Hydrostatisches Wägedensimeter. *a. Gesamtansicht.* Die Rahmenkonstruktion (RK) enthält die Waage (W), die über einen Platin-Iridiumdraht mit einem Siliziumsenkkörper (SK) verbunden ist. *b. Detailansicht des Messgefäßes.* Das Thermostatisiergefäß (TG) ist höhenverstellbar, um das starr montierte Messgefäß samt Glasdurchführung (GD) darin zu versenken. Während einer Messung ist das Messgefäß vollständig gefüllt und der Messflüssigkeitsspiegel befindet sich in der Glasdurchführung (oberhalb GD); hier ist die Messflüssigkeit mit Luft in Kontakt. Das Messgefäß wird durch einen Stutzen (ST) befüllt. Der Senkkörper wird durch einen Drahtkäfig (KÄ) gehalten, an dem der Platin-Iridiumdraht befestigt ist.

als Normal diente, wurde für Messungen bei -40 °C bis 95 °C entwickelt und basierte auf dem Wägedensimeter von Fehlaue & Wolf (2006). Die Dichte und Masse des Senkkörpers waren auf nationale Normale metrologisch rückführbar. Die Messunsicherheit in der Wägedichte betrug 2 g m^{-3} (\rightarrow Abb. 3.21).

3.3.4.2 Materialien

Schwerwasserlösungen. Der Senkkörper des Wägedensimeters bestand aus monokristallinem Silizium. Da Standardmeerwasser korrosiv war und deshalb ein Risiko für Oxidation und Dissoziation des Siliziums bestand, wurde auf Messungen an Standardmeerwasser verzichtet. Stattdessen wurden Lösungen aus Reinstwasser ($\rho \approx 1000\text{ kg m}^{-3}$) und schwerem Wasser (1100 kg m^{-3}) hergestellt. Das schwere Wasser wurde von der Deutero GmbH, Kastellaun, in 500 mL-Glasgefäßen geliefert. Die Dichten der Lösungen betragen 1020 kg m^{-3} , 1025 kg m^{-3} , 1030 kg m^{-3} und 1035 kg m^{-3} und entsprachen den Dichten des Standardmeerwassers mit $\approx 30\text{ ‰}$, 35 ‰ , 40 ‰ und 45 ‰ . Während einer Messung mit dem Wägedensimeter wurden auf der Wasseroberfläche, in die der Platin-Iridiumdraht zum Halten des Senkkörpers eintauchte, sehr kleine Fasern gefunden. Bei der Suche nach der Ursache zeigten sich Fasern in ungeöffneten Glasgefäßen. Die Lösungen wurden daraufhin mit einem G3-Glasfilter (für Partikeldurchmesser größer als $10\text{ }\mu\text{m}$) gereinigt. Da in nachfolgenden Messungen dennoch wiederholt Fasern auftauchten, wurden die Messergebnisse verworfen.

Natriumchloridlösungen. In einer zweiten Messreihe wurden Lösungen aus Reinstwasser und Natriumchlorid mit den obigen Dichten verwendet. Zur Herstellung einer Lösung wurden zunächst $\approx 2,2\text{ L}$ Wasser mit einer abgewogenen Menge Natriumchlorid für 10 min unter schnellem Rühren in einem geschlossenen Glasgefäß vermengt. Die Lösung wurde dann durch einen G3-Glasfilter gegeben und für weitere 24 h unter langsamem Rühren in einem geschlossenen Glasgefäß homogenisiert. Danach wurde die Lösung unter einer wassergesättigten Atmosphäre mit einer Peristaltikpumpe in ein 1 L- und vier 0,2 L-Borosilikatglasgefäße abgefüllt und verschlossen. Die Lösungen äquilibrierten schließlich für mindestens 24 h in einem abgedunkelten Raum. Beim Äquilibrieren setzten sich wegen Luftübersättigung kleine Bläschen am Glas ab, die mit moderaten mechanischen Stößen gelöst wurden. Zur Vermeidung weiterer Blasenbildung wurden die Lösungen ab diesem Zeitpunkt mit besonderer Sorgfalt gehandhabt.

3.3.4.3 Durchführung

Wägedensimeter. Das Thermostatisiergefäß des Wägedensimeters war vortemperiert worden, bevor das Gefäß mit einer Natriumchloridlösung zur Messung darin versenkt wurde. Die Rückführbarkeit der Wägedensimetermessungen wurde vor und nach allen Messungen an den Natriumchloridlösungen routinemäßig überprüft, indem die Dichte luftfreien Reinstwassers gemessen wurde, das aus Grundwasser vom Standort der PTB aufbereitet worden war. Das Reinstwasser wurde zur Entgasung zum Sieden gebracht und heiß in das Messgefäß eingefüllt. Die Temperierung auf 15 °C bis zum Beginn der Messung dauerte 8 h. Die 15 °C wurden für die Validiermessungen ausgewählt, um eine Verdunstung von Wasser aus den Natriumchloridlösungen zu minimieren. Temperaturen deutlich kleiner als 15 °C hätten leicht zu Kondensation am Draht geführt und wurden nicht in Erwägung gezogen. Der Messablauf für Reinstwasser glich dem für die Natriumchloridlösungen.

Die Natriumchloridlösungen wurden bei $\approx 20\text{ °C}$ in das Messgefäß gefüllt, das anschließend in das Thermostatisiergefäß versenkt wurde. Die Temperierung auf 15 °C dauerte jeweils $\approx 4,5\text{ h}$. Die Messungen selbst dauerten zwischen 30 h und 90 h . Die automatisierte Messung beinhaltete abwechselnd mehrmalige Messung der „Masse des Senkkörpers in der Lösung“ und der Masse eines Kalibriergewichtssatzes. Der Kalibriergewichtssatz wurde vorher eingestellt und entsprach bis auf 1 g der „Masse des Senkkörpers in der Lösung“. Kleinste Abweichungen der Waage wurden durch die Kalibrierung korrigiert. Nach jeder Messung wurde die Lösung entsorgt. Senkkörper, Draht usw. wurden für einige Stunden in Reinstwasser gelegt und anschließend abgespült. Der Senkkörper wurde mit nichtfusselnden Reinigungstüchern abgetupft und luftgetrocknet. Der Draht wurde ausgeglüht.

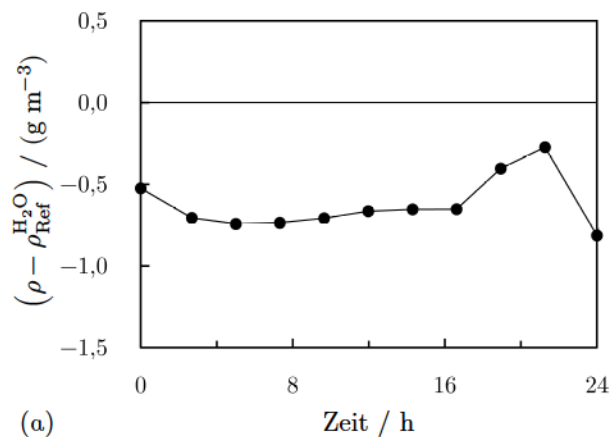
Substitutionsdensimeter. Die Substitutionsdichtemessungen wurden mit dem Biegeschwingerdensimeter durchgeführt, das später für das Standardmeerwasser genutzt wurde, und mit einem zweiten Biegeschwingerdensimeter reproduziert. Dazu wurde dasselbe 3T-Füllsystem zwischen den Densimetern hin- und hergewechselt. Zwischen der Anschaffung der beiden Densimeter hatten drei Jahre gelegen. Die Natriumchloridlösungen wurden einmalig innerhalb einer Woche nach dem Abfüllen in derselben Weise wie das Standardmeerwasser gemessen.

3.3.4.4 Auswertung

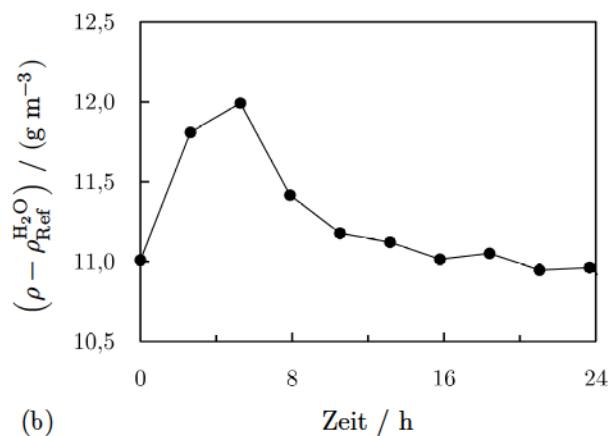
Reinstwasser. Die routinemäßige Messung an Reinstwasser vor den Messungen an den Natriumchloridlösungen ergab eine insignifikante Differenz zum Referenzdichtewert von $0,6\text{ g m}^{-3}$. Die Reinstwassermessung danach zeigte jedoch eine signifikante Differenz von $11,3\text{ g m}^{-3}$ (\rightarrow Abb. 3.22). Die Hypothese, dass der Senkkörper während der Messungen an den Natriumchloridlösungen korrodierte und dadurch an Masse verlor, wurde bei einer anschließenden Messung der Senkkörpermasse bestätigt. Der Masseverlust betrug $2,3\text{ mg}$, wodurch die Messdichte scheinbar um $13,0\text{ g m}^{-3}$ anstieg (\rightarrow Anh. 2.1).

Natriumchloridlösungen. Da Reinstwasser im Wägedensimeter nur vor und nach den Messungen an den Natriumchloridlösungen gemessen worden war, wurde der zwischenzeitliche Verlauf des Masseverlustes nicht durch Messungen erfasst. Die Annahme war, dass die Masse des Senkkörpers proportional zur Kontakt- bzw. Expositionszeit mit den Natriumchloridlösungen abnahm. Die Expositionszeit setzte sich aus den Temperier- und Messzeiten zusammen. Basierend auf der Proportionalitätsannahme wurde eine Gleichung aufgestellt, mit der eine zeitabhängige Korrektur des scheinbaren Dichteanstiegs möglich war. Insgesamt wurden sechs Messungen an Natriumchloridlösungen mit den obigen vier Zieldichten durchgeführt. Die Hälfte der Messverläufe zeigte kleine Dichteanstiege mit der Zeit, die stets unterschiedlich waren (\rightarrow Abb. 3.23).

Da eine Verdunstung des Wassers aus den Natriumchloridlösungen nicht vollständig ausgeschlossen werden konnte, wurde die Wirkung einer Verdunstung auf eine Wägedensimetermessung durchdacht: Verdunstung reichert gelöste Salze an der Oberfläche der Natriumchloridlösungen an. Die gelösten Salze sinken mit der Zeit nach unten, wodurch die Dichte im ganzen Messgefäß ansteigt. Der Dichteanstieg vergrößert den Auftrieb des Senkkörpers. Da die Verdunstung kontinuierlich erfolgt, ist auch der gemessene Dichteanstieg kontinuierlich oder mindestens mathematisch monoton. Da stets bei derselben Temperatur gemessen wird, ist die Verdunstung und damit der Dichteanstieg reproduzierbar.



(a)



(b)

Abb. 3.22. Verläufe der Dichtedifferenz zwischen Wägedensimetermessungen ρ und der Wasserreferenzdichte $\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}$. *a.* Vor und *b.* nach den Messungen an Natriumchloridlösungen. Während der Messungen an Natriumchloridlösungen kam es zur Korrosion am Siliziumsenkkörper. Der Senkkörper verlor an Masse und somit an Volumen, wodurch die Messdichte scheinbar anstieg. Eine Streuung um bis zu $\pm 1 \text{ g m}^{-3}$ während einer Messung an Reinstwasser ist üblich.

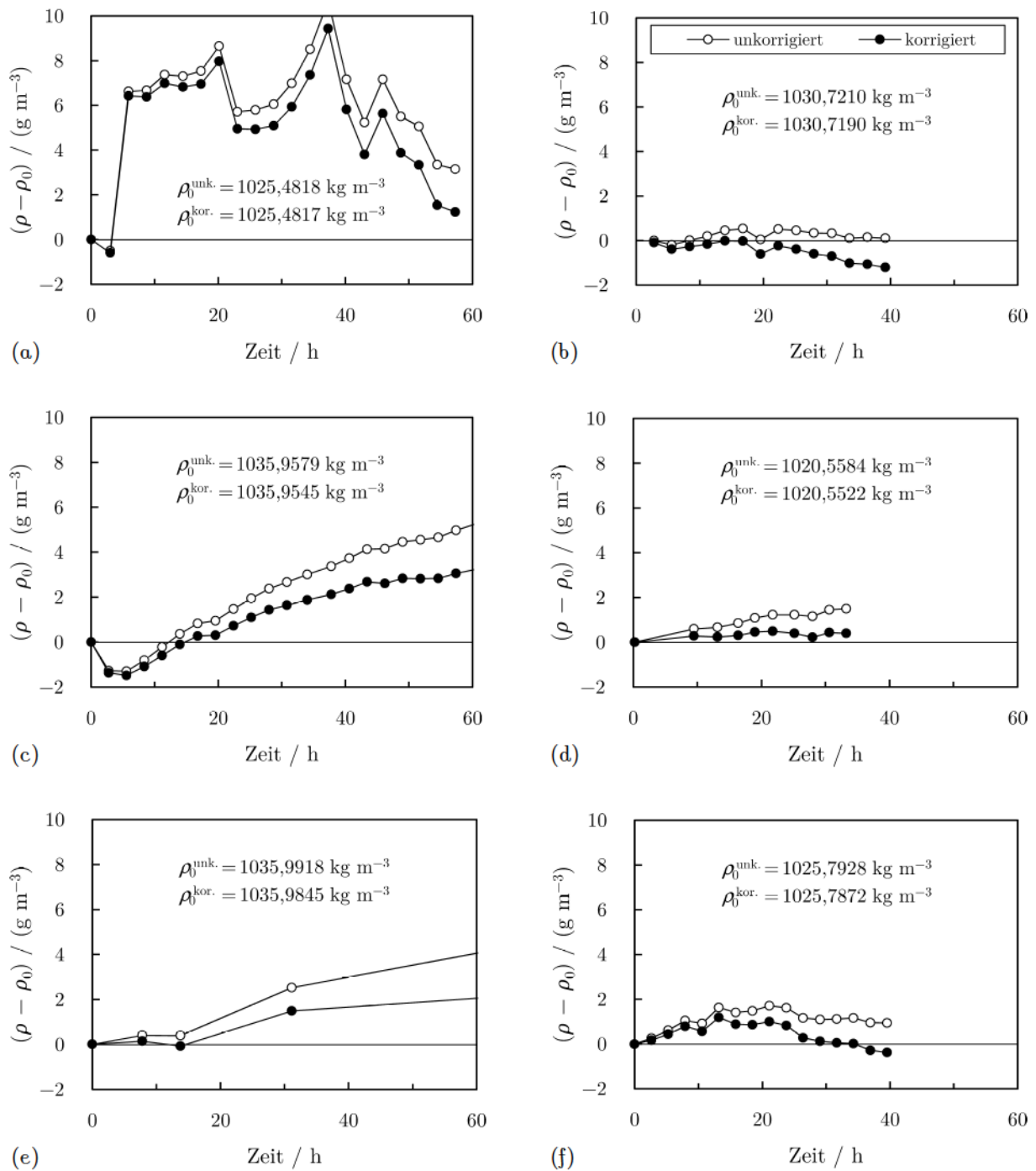


Abb. 3.23. Normierte Dichtemessungen an Natriumchloridlösungen mit dem Wägedensimeter. Die Buchstabenfolge a, b, ..., f entspricht der Reihenfolge der Messungen. Die unkorrigierten bzw. korrigierten Verläufe sind auf die erste gemessene Dichte $\rho_0^{\text{unk.}}$ bzw. $\rho_0^{\text{kor.}}$ bezogen. Da bei der Messung a dem initialen, schnellen Anstieg ein vergleichsweise stark streuender Rückgang folgt, ist von einer Störung auszugehen. Die Messung b weist entgegen den Messungen c, d, e und f keinen Dichteanstieg auf. Die Messung c zeigt einen signifikanten Dichteanstieg. Die korrigierten Verläufe lassen einen unwesentlich kleineren Dichteanstieg erkennen als die unkorrigierten Verläufe. Für die Dauer der Messung ist es unerheblich, ob die Korrosionskorrektur angewendet wird.

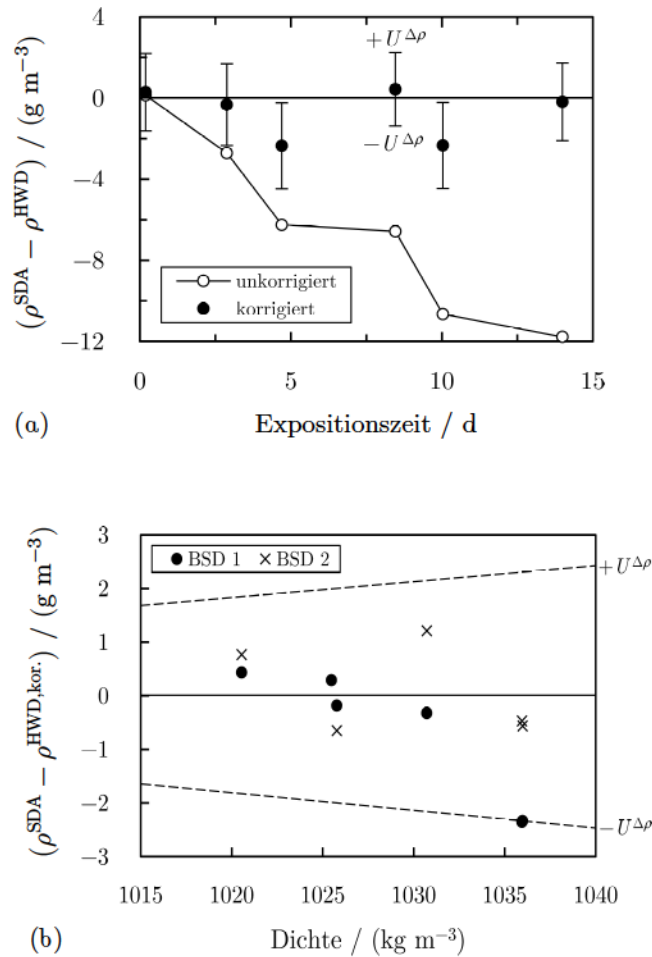


Abb. 3.24. Dichtedifferenz zwischen den Messungen an Natriumchloridlösungen mit dem Substitutions- ρ^{SDA} und Wägedensimeter ρ^{HWD} . *a.* Darstellung mit korrigierten und unkorrigierten Messungen über der Expositionszeit. Ohne Korrektur des Senkkörpermasseverlustes steigt die Dichtedifferenz mit der Expositionszeit näherungsweise linear. Mit Korrektur ist die Differenz konsistent. *b.* Darstellung mit korrigierten Messungen über der Dichte der Natriumchloridlösungen. Die Substitutionsdichtemessungen wurden mit zwei Biegeschwindensimetern durchgeführt. Die Dichtedifferenzen sowohl zum Wägedensimeter als auch untereinander sind konsistent.

Tatsächlich wiesen nicht alle Verläufe einen monotonen Dichteanstieg auf. Der Dichteanstieg war auch nicht reproduzierbar. Eine Verdunstung hätte daher von einem (oder mehreren) unbekanntem Prozess begleitet werden müssen, der auf einen nichtmonotonen und nichtreproduzierbaren Dichteabfall hinwirkte. Eine nichtlineare Korrosion kam dafür nicht infrage, da der damit einhergehende Masseverlust des Senkkörpers auch zu einem Dichteanstieg geführt hätte. Ungeachtet der Spekulation über die Ursachen der Verläufe wurde davon ausgegangen, dass eventuell auftretende Prozesse wie Verdunstung, Korrosion usw. die Verläufe mit der Zeit gestört hätten. Deshalb wurde schlicht der erste Messpunkt eines Verlaufs weiter ausgewertet.

Die Messungen mit dem Substitutionsdensimeter wurden den korrigierten und unkorrigierten Messungen mit dem Wägedensimeter gegenübergestellt. Nach der Korrektur des scheinbaren Dichteanstiegs waren die Dichtedifferenzen zwischen den Densimetern kleiner als die zugehörigen Messunsicherheiten und daher konsistent, sodass das Substitutionsdensimeter einschließlich der Justierungen der Biegeschwingerdensimeter validiert wurde (\rightarrow Abb. 3.24).

3.3.4.5 Diskussion

Spätestens seit 2013 wurde am Nationalen Metrologieinstitut von Japan (NMIJ) ein hydrostatisches Wägedensimeter entwickelt, um die Dichte des Standardmeerwassers bei 20 °C zu messen. Das Wägedensimeter wurde mehrmals überarbeitet und es wurden mehrere Messungen an Standardmeerwasser mit 35 ‰ präsentiert (zuletzt von Kayukawa, 2018). Die mit dem validierten Substitutionsdensimeter gemessene Standardmeerwasserdichte war 13 g m^{-3} kleiner als die am NMIJ gemessene Standardmeerwasserdichte. Die Messungen mit dem Wägedensimeter der PTB und dem Wägedensimeter des NMIJ widersprachen einander somit indirekt.

Die Wägedensimeter unterschieden sich prinzipiell nicht. Die Senkkörperdichten (und –massen) waren jeweils durch Druckflotation (und Wägung) auf nationale Normale rückführbar. Die Senkkörper in den Salzlösungen wurden mit Waagen gewogen, die zwischen den Wägungen mit Massestandards kalibriert wurden. Im Detail unterschieden sich jedoch sowohl die Methode als auch die Materialien (\rightarrow Tab. 3.4).

Messgefäß. In der PTB wurde ein deutlich größeres Messgefäß verwendet als am NMIJ, weshalb die benötigte Salzwassermenge größer war. Tritt Korrosion auf, verändert sich die Salzwasserdichte langsamer.

Tab. 3.4. Gegenüberstellung der hydrostatischen Wägedensimeter für Salzwasser.

	PTB	NMIJ
Messgefäß	>1 L-Borosilikatglaskolben	>0,2 L-Quarzglaszylinder
Durchführung	10 mm-Borosilikatglaszylinder mit 40 mm-Aufweitung	40 mm-Quarzglaszylinder mit 8 mm-Verjüngung
Senkkörper	230 g-Siliziumkugel	100 g-Siliziumhohlzylinder mit 100 nm-Siliziumdioxidschicht
Aufhängung	100 μm -Platin-Iridiumfaden an V4A-Edelstahldrahtkäfig	50 μm -Wolframfaden an SUS 316-Edelstahlzylinder

Durchführung. Der Senkkörper war durch einen Draht mit der Waage verbunden. Der Draht verlief jeweils durch eine Verlängerung des Messgefäßes bzw. eine Durchführung. Die Glasdurchführung (GD) des PTB-Wägedensimeters hatte einen Durchmesser von nur ≈ 10 mm, um Verdunstung zu minimieren, und war auf Höhe der Salzwasseroberfläche, in die der Draht eintauchte, auf 40 mm aufgeweitet (nicht sichtbar oberhalb GD). Das Salzwasser bildete einen Meniskus am Draht und einen weiteren am Glas, ohne dass die Menisken sich gegenseitig beeinflussten. Der Salzwasserspiegel stieg oder fiel bei Temperaturänderungen nur unwesentlich.

Die Glasdurchführung des NMIJ-Wägedensimeters wies einen Durchmesser von 40 mm auf. Ein Hohlzylinder wurde zur Minimierung der Verdunstung in die Glasdurchführung eingesetzt, wodurch der Durchmesser von 40 mm auf 8 mm reduziert wurde. Der Salzwasserspiegel stand auf Höhe der 8 mm-Verjüngung. Durch den Meniskus am Hohlzylinder konnte sich der Meniskus am Draht mutmaßlich nicht frei ausbilden.

Senkkörper. Der Senkkörper des PTB-Wägedensimeters bestand aus monokristallinem Silizium ohne Siliziumdioxidschicht. Dadurch kam es im Salzwasser zu Korrosion, die jedoch durch Wägen des Senkkörpers korrigiert wurde. Der Senkkörper des NMIJ-Wägedensimeters bestand ebenfalls aus Silizium, zeichnete sich jedoch durch eine Siliziumdioxidschicht aus, die durch thermische Oxidation in einer Sauerstoffatmosphäre gezüchtet worden war. Die Schicht verhinderte nachweislich Korrosion in Salzwasser.

Aufhängung. Der Draht des PTB-Densimeters bestand aus einer Platin-Iridiumlegierung. Das Iridium vergrößerte die Tragkraft des Drahts. Durch die sehr reine Legierung und die glatte Drahtoberfläche bildete sich ein nahezu idealer, konkaver Meniskus aus, der am Draht „zog“. Dadurch wurde die gemessene Senkkörpermasse scheinbar vergrößert. Die nahezu ideale Ausbildung des Meniskus war zur theoretisch fundierten Korrektur der Oberflächenspannung notwendig. Um den Meniskus zu reproduzieren, wurde der Flüssigkeitsspiegel kurzzeitig angehoben und wieder abgesenkt. Ohne die Korrektur der Oberflächenspannung wären die gemessenen Dichten des Salzwassers und Wassers jeweils 25 g m^{-3} zu klein gewesen (\rightarrow Anh. 2.1).

Der Wolframdraht des NMIJ-Densimeters besaß eine größere Tragkraft als die Platin-Iridiumlegierung, sodass der Drahtdurchmesser und die Oberflächenspannungskraft gegenüber dem PTB-Densimeter halbiert werden konnten. Am NMIJ wurde ein Tensid (Uchida H, persönliche Korrespondenz, 2015) oder *n*-Tridecan auf das Salzwasser getropft, um die Oberflächenspannung von $\approx 80 \text{ mN m}^{-1}$ auf 20 mN m^{-1} bis 30 mN m^{-1} zu verkleinern, wodurch die verbliebene Oberflächenspannungskraft gedrittelt wurde. Da im Unsicherheitsbudget des NMIJ-Densimeters kein Unsicherheitsbeitrag durch die Oberflächenspannung angegeben wurde, war dieser mutmaßlich vernachlässigt worden. Die Abweichung in der Salzwasserdichte belaufe sich mit Tensid (oder *n*-Tridecan) auf bis zu $\pm 10 \text{ g m}^{-3}$ und ohne Tensid (oder *n*-Tridecan) auf bis zu $\pm 30 \text{ g m}^{-3}$. Das Vorzeichen war davon abhängig, ob der Draht hydrophil (reines Wolfram) oder hydrophob (beschichtetes Wolfram) war. Die Höhe der Abweichung war von der Sauberkeit der Drahtoberfläche abhängig. Wenn der Draht hydrophob und sauber war, wäre die mit Tensid gemessene Dichte bis zu 10 g m^{-3} zu groß gewesen.

Die Resistenzen des Wolframs und AISI 316 bzw. SUS 316 gegen Korrosion in Meer- und Reinstwasser wurden von Reinhart & Jenkins (1972) und Batten *et al.* (1988) untersucht. Die

Korrosionsraten wurden durch Wägen des Masseverlustes nach mehrmonatiger Exposition ermittelt. Legte man diese Korrosionsraten dem NMIJ-Densimeter mit einer Aufhängung aus Wolframdraht und SUS 316-Zylinder zugrunde, stieg die Standardmeerwasserdichte scheinbar um mehr als 5 g m^{-3} pro Tag und die Reinstwasserdichte um $\approx 1 \text{ g m}^{-3}$ pro Tag (\rightarrow Anh. 2.1). Die NMIJ-Messungen an Standardmeerwasser wiesen zumeist einen Dichteanstieg von 5 g m^{-3} pro Tag auf, der abwechselnd entweder mit Verdunstung oder Korrosion begründet wurde. Mit Korrosion war seinerzeit die des Senkkörpers gemeint, weshalb die Aufhängung womöglich außer Acht gelassen worden war.

Bei genauer Betrachtung des NMIJ-Densimeters waren unter dem Senkkörper und der Aufhängung Luftblasen mit Durchmessern von $\approx 1,5 \text{ mm}$ zu erkennen. Senkkörper und Aufhängung wurden mit ultraviolettem Licht bestrahlt, um die Oberfläche hydrophil zu machen und das Anhaften von Luftblasen zu minimieren (Kayukawa, 2018). Hätte eine einzige Luftblase mit einem Durchmesser von 1 mm an Senkkörper oder Aufhängung gehaftet, wäre die gemessene Dichte 12 g m^{-3} zu groß gewesen.

Fazit. Das Substitutionsdensimeter für Atmosphärendruck wurde durch Vergleichsmessungen an Natriumchloridlösungen mit einem hydrostatischen Wägedensimeter validiert. In den Messungen mit dem Wägedensimeter korrodierte der Senkkörper aus Silizium, weshalb dieser an Masse verlor. Der Masseverlust wurde durch Dichtemessungen an Reinstwasser festgestellt und durch Wägen des Senkkörpers korrigiert.

Da das Messen der Salzwasserdichte mit Wägedensimetern ein aktuelles Problem darstellt, wurde die hier verwendete Wägemethode einer anderen gegenübergestellt. Die Methoden unterschieden sich insbesondere im Umgang mit dem Meniskus am Draht, der sich infolge der großen Oberflächenspannung des Salzwassers ausbildete. Mit repräsentativen Rechnungen wurde gezeigt, dass die Oberflächenspannungskraft für Messunsicherheiten kleiner als 10 g m^{-3} nicht vernachlässigt werden darf, selbst wenn Maßnahmen zur Reduzierung der Oberflächenspannung ergriffen werden. Daneben entscheiden konstruktive und methodische Details zur Minimierung der Verdunstung, Korrosion usw. darüber, wie zuverlässig die Salzwasserdichte mit Wägedensimetern gemessen werden kann. Das verdeutlicht indirekt die Vorteile einer schnellen und quasihermetischen Messung mit dem Substitutionsdensimeter.

3.4 Substitutionsdensimeter für Hochdruck

3.4.1 Planung

Eine Messunsicherheit in der relativen Substitutionsdichte von weniger als 20 g m^{-3} wurde für die Messungen bei Hochdruck angestrebt. Aufwand und Nutzen der Methoden, Kalibrierungen usw. wurden mit den Unsicherheitsbeiträgen abgeschätzt.

Biegeschwingerdensimeter. Eine Temperaturmessung und -regelung war in das Biegeschwingerdensimeter integriert. Die Messunsicherheit in der Temperatur betrug laut Hersteller 50 mK (\rightarrow Anh. 2.2). Das entsprach einem Unsicherheitsbeitrag zur Substitutionsdichte von $U_T^{\rho_{\text{Subs}}} \approx \rho \cdot (\alpha - \alpha_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot U^T = 6 \text{ g m}^{-3}$ für $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Deswegen wurde geplant, das interne Thermometer zu kalibrieren, somit die Temperaturunsicherheit auf 10 mK und den Unsicherheitsbeitrag auf insignifikante $1,2 \text{ g m}^{-3}$ zu verkleinern.

Eine genaue Dichtejustierung der Biegeschwingerdensimeter mit bisherigen Methoden erforderte mindestens drei Dichtestandard. Wasser wurde immer verwendet, da die Dichte für Hochdruck mit einer Unsicherheit von lediglich bis zu 30 g m^{-3} für Drücke bis zu 100 MPa ausgewiesen war. Die Standardmeerwasserdichte war größer als die Wasserdichte, weshalb auch ein Standard mit größerer Dichte benötigt wurde. 2,4-Dichlortoluol mit einer Dichte von $\approx 1250 \text{ kg m}^{-3}$ und Unsicherheit von $\approx 250 \text{ g m}^{-3}$ für Drücke bis zu 33 MPa (Schilling *et al.*, 2008) kam dazu infrage. Der Unsicherheitsbeitrag einer Justierung mit 2,4-Dichlortoluol zur Substitutionsdichte wurde exemplarisch abgeschätzt, indem die Unsicherheit von 250 g m^{-3} als konstante Abweichung angenommen wurde. Zudem wurde der Verlauf einer Abweichung in der Standardmeerwasserdichte ausgehend von der Wasserdichte als linear ansteigend bis zur 2,4-Dichlortoluoldichte angenommen. Der Unsicherheitsbeitrag war $\approx (1030 - 1000)/(1250 - 1000) \cdot 250 \text{ g m}^{-3} = 30 \text{ g m}^{-3}$. Eine analoge Abschätzung unter Verwendung des Bromobenzols mit einer Dichte von $\approx 1500 \text{ kg m}^{-3}$ und Unsicherheit von $\approx 300 \text{ g m}^{-3}$ (Schilling *et al.*, 2008) ergab einen Unsicherheitsbeitrag von 18 g m^{-3} für 33 MPa .

Die Unsicherheitsbeiträge lagen über der angestrebten Messunsicherheit; bisherige Methoden zur Justierung waren für Drücke über 20 MPa unzureichend. Um den Unsicherheitsbeitrag der Justierung zu verkleinern, wurde geplant, eine neue Methode zu entwickeln, die nur Wasser als Dichtestandard für Hochdruck benötigt.

Drucksystem. Eine Spritzenpumpe wurde zur Druckerzeugung ausgewählt. Spritzenpumpen bestehen aus einem Zylinder, in dem ein Kolben über eine Spindel angetrieben wird. Der Kolbenhub kann dadurch sehr genau gesteuert werden. Die Zeit zur Stabilisierung des Drucks vor einer Dichtemessung sollte durch eine mechanische Regelung verkürzt werden.

Verschiedene Manometer wurden zur Druckmessung erwogen. Handelsübliche Manometer besaßen eine Messunsicherheit von $0,1 \%$ der Spanne bzw. 1 MPa bei 100 MPa . Das entsprach einem Unsicherheitsbeitrag zur Substitutionsdichte von bis zu $U_p^{\rho_{\text{Subs}}} \approx \rho \cdot (\gamma - \gamma_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot U^p = 5 \text{ g m}^{-3}$. Deshalb wurde geplant, mit einem Manometer zu messen, das eigentlich zum Kalibrieren verwendet worden war. Das Kalibriermanometer besaß eine Messunsicherheit von kleiner als $0,01 \%$ der Spanne, wodurch der Unsicherheitsbeitrag zur Substitutionsdichte um den Faktor 10 auf unter insignifikante $0,5 \text{ g m}^{-3}$ verkleinert wurde.

Die kraftübertragenden Membranen der Drucksensoren des Kalibriermanometers waren nicht korrosionsresistent, was einen direkten Kontakt des Standardmeerwassers mit der Membran verbot. Deshalb wurde ein separates „Drucksystem“ geplant, das der Druckerzeugung, –messung und –regelung diene. Das Drucksystem sollte mit Öl gefüllt werden, das den Drucksensor vor Korrosion schützt und den Druck direkt auf das Standardmeerwasser überträgt. Ein Druckmittler zur indirekten Druckübertragung hätte die Messunsicherheit signifikant vergrößert.

Füllsystem. Das separate Drucksystem mit Öl erschien für das abwechselnde Füllen des Biegeschwingers mit Standardmeerwasser und Wasser vorteilhaft, weil das insgesamt zu befüllende Volumen abnahm. Da die Biegeschwinger des Atmosphären- und Hochdruckdensimeters ein ähnliches Volumen aufwiesen, wurde geplant, das für das Substitutionsdensimeter für Atmosphärendruck neu entwickelte Füllsystem für Hochdruck zu übernehmen.

3.4.2 Entwicklung

Die Justierung des Biegeschwingerdensimeters war für die Messunsicherheit in der Substitutionsdichte von besonderer Bedeutung. In diesem Kapitel werden der Aufbau des Densimeters, das Programm zur Steuerung und Druckregelung und die Abläufe zur Füllung des Biegeschwingers sowie zur Messung und Berechnung der Substitutionsdichte erklärt.

3.4.2.1 Aufbau

Die Entwicklung des Substitutionsdensimeters verlief geradlinig, da die aufwendige Entwicklung eines weiteren Füllsystems entfiel. Das fertig entwickelte Substitutionsdensimeter bestand aus einem „Messsystem“, das mit Wasser oder Standardmeerwasser gefüllt wurde, und aus dem Drucksystem, das mit einem Öl gefüllt war. Das Standardmeerwasser wurde bei Atmosphärendruck in das Messsystem gefüllt, wo bei Hochdruck dessen Dichte und Temperatur gemessen wurden. Im Drucksystem wurde der Druck erzeugt, gemessen und geregelt. Drücke bis einschließlich 10 MPa wurden mit einem separaten 14 MPa-Sensor gemessen, um die Messunsicherheit bei diesen Drücken noch weiter zu verkleinern (→ Abb. 3.25 mit Messsystem links und Drucksystem rechts).

Das Substitutionsdensimeter wurde auf einem Labortisch aufgebaut, da die meisten Komponenten für solche entwickelt worden waren. Die Hochdruckventile und –rohre wurden auf die Vorderseite und die Ventilmotoren und –steuerung auf die Rückseite einer Metallochplatte montiert, die am Labortisch befestigt war. Durch die Positionierung der Ventile über dem Densimeter gelangte während einer Messung kein Öl aus dem Drucksystem in den Biegeschwinger; das Öl hatte eine kleinere Dichte als Standardmeerwasser und Wasser und war mit diesen nicht mischbar. Die Spritzenpumpe, Ventile und Rohre wurden thermisch isoliert, um Druckschwankungen infolge der Umgebungstemperaturschwankungen zu minimieren (→ Abb. 3.26a). Das Öl wurde durch die Peristaltikpumpe in sehr geringen Mengen mit Standardmeerwasser und Wasser in den peristaltischen Schlauch (nicht dargestellt) gezogen, der an das Ausgangsventil (VA) angeschlossen war (→ Abb. 3.26b).

Da das Öl am Schlauch haftete, konnte es nach mehreren Messungen den Schlauchquerschnitt verkleinern, sodass das Standardmeerwasser und Wasser beim Wechseln unzureichend fortgespült wurden. Das Messsystem wurde daher nach jeder Messung gründlich gereinigt: zunächst mit 100 mL Ethanol, um das Öl zu lösen, dann mit 1 L Reinstwasser, um das Ethanol zu lösen (Reinstwasser ist reiner als Ethanol) und schließlich für >2 h mit gefilterter Raumluft, um das

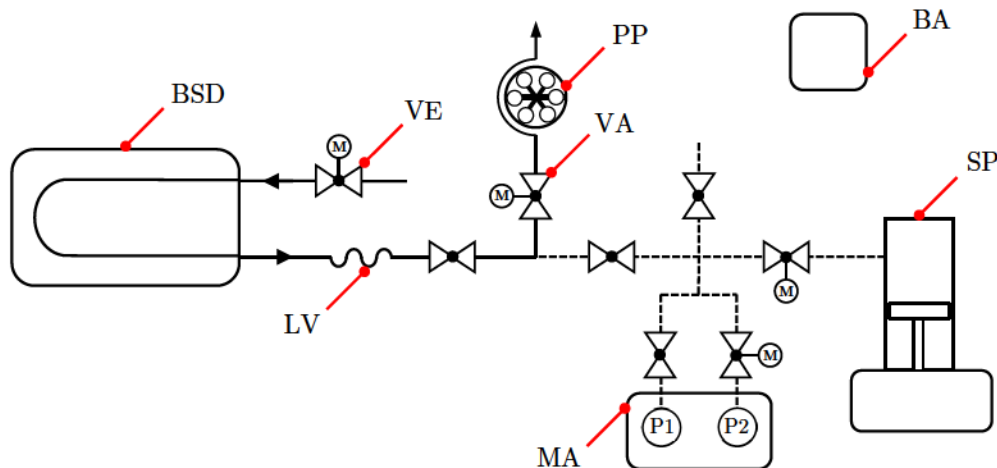


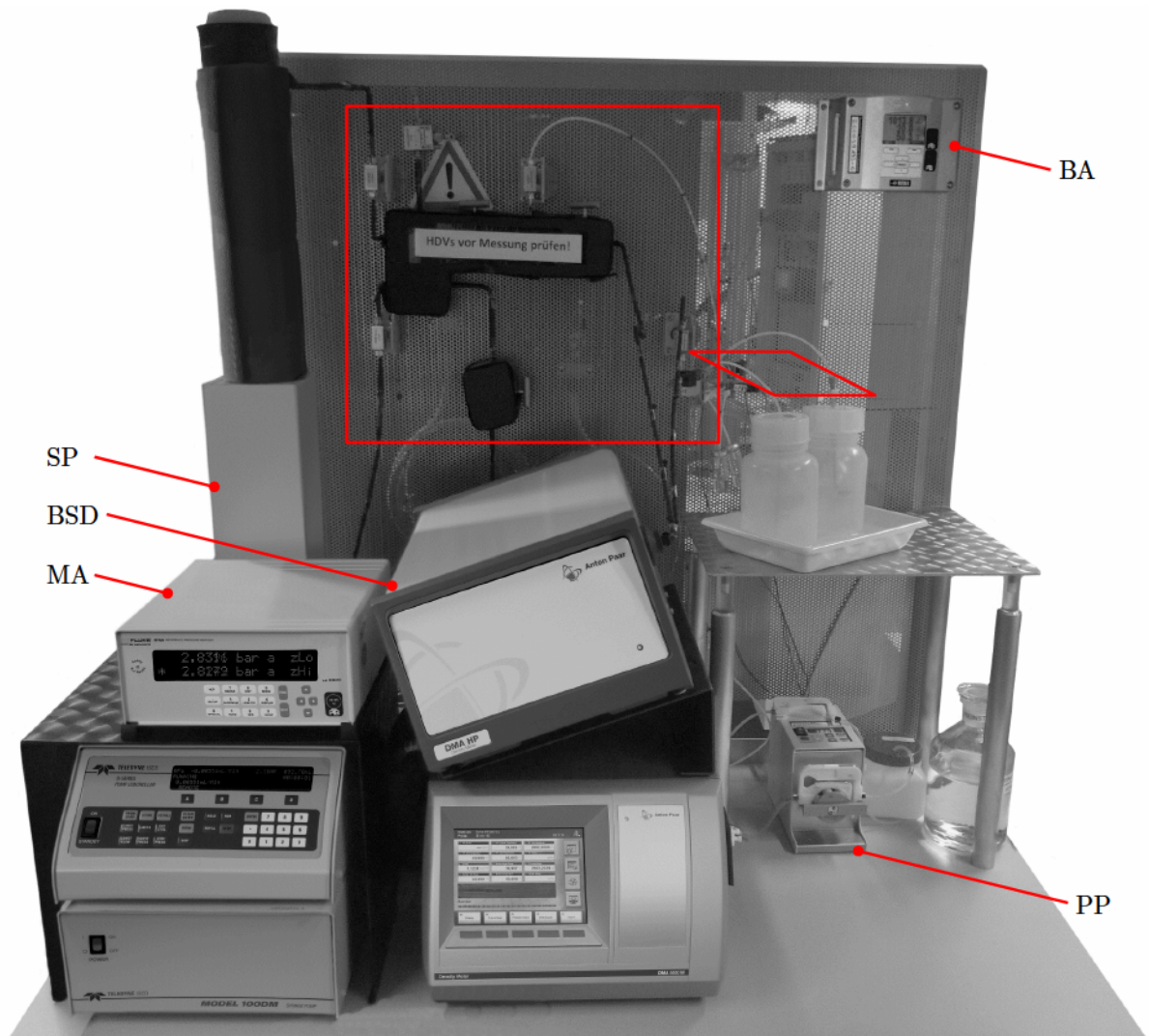
Abb. 3.25. Substitutionsdensimeter für Hochdruck. Das Standardmeerwasser (—) wird durch das 3T-Ventilsystem (nicht dargestellt) mit der Peristaltikpumpe (PP) in das Biegeschwingerdensimeter (BSD) gesaugt. Mit zwei Ventilen (VE und VA) wird das System automatisch geschlossen. Der Druck wird mit einer Spritzenpumpe (SP) erzeugt und mit Hydrauliköl (---) direkt auf das Standardmeerwasser übertragen. Der Druck wird mit zwei Sensoren ($P1 \leq 70 \text{ MPa}$, $P2 \leq 14 \text{ MPa}$) gemessen. Mit einem Barometer (BA) werden beide Sensoren bei Atmosphärendruck justiert. Eine lange Verbindung (LV) verhindert, dass Öl in das Biegeschwingerdensimeter gelangt. © Bureau International des Poids et Mesures. Reproduziert mit Genehmigung von IOP Publishing Ltd. Alle Rechte vorbehalten.

Reinstwasser zu verdunsten (luftgesättigtes Reinstwasser ist korrosiv). Das 3T-Ventilsystem wurde grobvakuumfest mit dem Eingangsventil (VE) verbunden. Das Standardmeerwasser und Wasser wurden wie beim Substitutionsdensimeter für Atmosphärendruck gehandhabt (→ Abb. 3.26c). Das Biegeschwingerdensimeter wurde schräg gestellt, um eventuell störende Luftblasen aufsteigen zu lassen. Da der Biegeschwinger aufgrund seiner Eigenmasse stets unter einer mechanischen „Vorspannung“ stand, war seine Periodendauer lageabhängig. Das Densimeter wurde in der schrägen Lage justiert und verwendet.

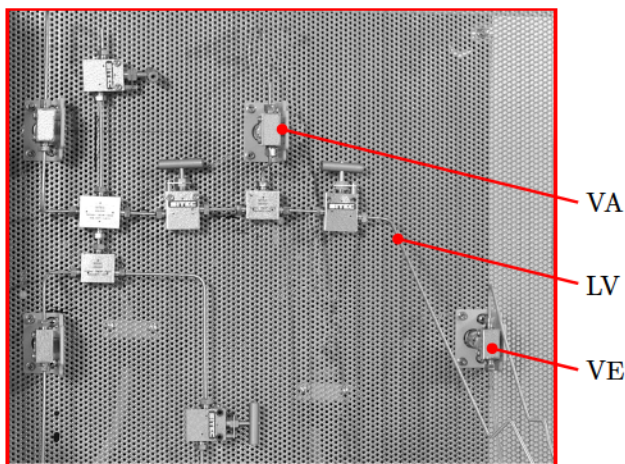
Der Druck wurde mit einem Kalibriermanometer gemessen, das sonst als Drucknormal eingesetzt worden war. Als Ventile wurden sogenannte Laborventile für bis zu 100 MPa verwendet. Die Ventile waren für einen Rohrdurchmesser von $1/8 \text{ in} = 3,2 \text{ mm}$ ausgelegt und wurden mit durch die Spritzenpumpe ansteuerbaren Elektromotoren betätigt, die zu einem optionalen Rückschlagventilsystem gehörten (→ Tab. 3.5).

Tab. 3.5. Komponenten des Substitutionsdensimeters für Hochdruck.

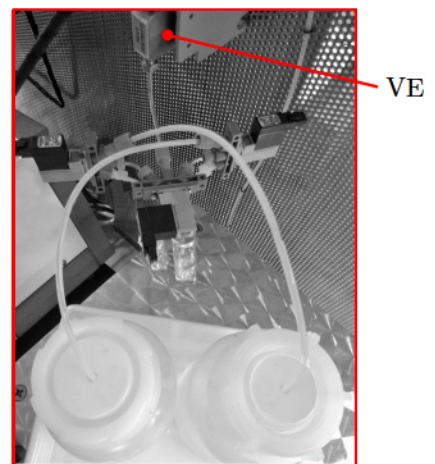
Komponente	Typ	Hersteller
Densimeter	HP (5000 M)	Anton Paar GmbH, Graz, Österreich
Manometer	RPM4 (A70M/A14M)	Fluke Corp., Everett, Vereinigte Staaten
Spritzenpumpe	ISCO 100DM	Teledyne Inc., Thousand Oaks, Vereinigte Staaten
Hydrauliköl	Bis(2-Ethylhexyl)Sebacat	Merck KGaA, Darmstadt
Ventile	LHP	Sitec AG, Ebmatingen, Schweiz



(a)



(b)



(c)

Abb. 3.26. Substitutionsdensimeter für Hochdruck. *a. Gesamtansicht.* Die Spritzenpumpe (SP) und das Manometer (MA) sind, anders als im Schema, links vom Biegeschwingerdensimeter (BSD) aufgestellt. *b. Hochdruckventilsystem.* Unten rechts sind Rohrknice zur Vermeidung der Konvektion zu sehen. *c. 3T-Ventilsystem.* Das Ventilsystem wurde unverändert übernommen.

Die Rohre besaßen einen Innendurchmesser von 1 mm und wurden durch koaxiale Klemmringe und Überwurfmutter mit den Ventilen verbunden. Die Klemmringe und Rohre wurden so verklemmt, dass die Stirnseiten planar waren. Die Rohre wurden konisch aufgebohrt, um Toträume beim Wechseln des Standardmeerwassers und Wassers zu minimieren. Das Öl war durch eine Dichte von 914 kg m^{-3} und eine Viskosität von 21 mPa s bei 20 °C gekennzeichnet. Das Barometer und der Thermostat zur Kühlunterstützung des Densimeters sind weiter vorne aufgeführt (\rightarrow Tab. 3.2).

3.4.2.2 Steuerung

Steuerprogramm. Die Messungen mit dem Substitutionsdensimeter wurden durch ein Steuerprogramm automatisiert. Der Ablauf einer automatischen Messung wurde in einer Steuerdatei durch eine Liste sogenannter Methoden festgelegt, die von dem Programm eingelesen wurden. Zu den Methoden „Füllen 5000 M“ und „Dichte 5000 M“ wurden die Methoden „Füllen HP“ und „Dichte HP“ für Messungen bei Hochdruck hinzugefügt. „Füllen HP“ wurde benötigt, da ein zweites 3T-Ventilsystem verwendet wurde. Mit „Dichte HP“ wurden die Hochdruckventile des Messsystems geschlossen, der Druck eingeregelt und die Dichte gemessen. Das Hochdruckdensimeter HP wurde über das Atmosphärendruckdensimeter 5000 M angesteuert. Alle Messungen wurden protokolliert und in die Steuerdatei geschrieben, in der auch die Mess- und Substitutionsdichten berechnet wurden.

Druckregelung. Das Drucksystem mit dem Hydrauliköl wies ein Volumen von $\approx 110 \text{ mL}$ auf, wenn die Spritzenpumpe vollständig gefüllt war. Das Messsystem mit dem Standardmeerwasser besaß ein Volumen von weniger als 5 mL . Da das Öl mit einer Kompressibilität von $0,7 \text{ GPa}^{-1}$ zudem kompressibler war als das Standardmeerwasser mit $0,5 \text{ GPa}^{-1}$, war lediglich das Öl für die Druckregelung ausschlaggebend. Um den Druck extrem stabil zu regeln, wurde die Spritzenpumpe stets mit mehr als 100 mL Öl betrieben. Eine Volumenänderung mit der Druckspindel der Pumpe bewirkte dadurch eine sehr kleine Druckänderung. Mit einer Druckerhöhung durch die Spritzenpumpe ging eine Temperaturerhöhung des Öls einher. Bei einer instantanen Verdichtung um $\Delta p = 100 \text{ bar}$ bei 20 °C hätte sich die Öltemperatur um $\Delta T \approx 1,5 \text{ °C}$ erhöht (\rightarrow Anh. 2.1). Ohne Druckregelung hätte sich der Druck durch thermisches Äquilibrieren mit der Umgebung erst nach $\approx 45 \text{ min}$ eingestellt.

Ein PID-Druckregler wurde programmiert und in das Steuerprogramm implementiert. Die Verstärkung K_P , Verzugszeit T_N und Ausgleichszeit T_D wurden mit der heuristischen Methode von Ziegler & Nichols (1941) eingestellt. Der Druck konnte mit dem PID-Regler zweimal präziser eingeregelt werden als mit einem PI-Regler. Ein Druckanstieg um $\Delta p = 100 \text{ bar}$ wurde bereits nach $\approx 10 \text{ min}$ stabilisiert. Die Differenz zwischen einem stabilisierten Druck und dem Solldruck war gegenüber der Messunsicherheit des Manometers vernachlässigbar (\rightarrow Abb. 3.27).

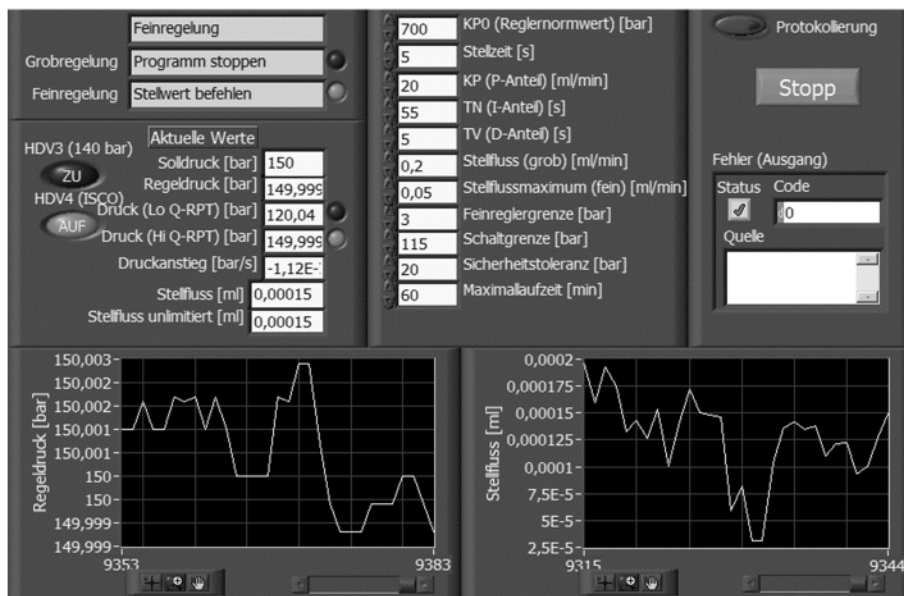


Abb. 3.27. Druckregelung während einer automatischen Messung bei Hochdruck. Der Manometerdruck wird als Regelgröße verwendet. Die Spritzenpumpe wird durch Vorgabe eines Flusses gesteuert, der als Stellgröße verwendet wird. Der Druck wird durch einen „Grobregler“ und einen konstanten Fluss von $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ auf den Solldruck von $150 \text{ bar} \pm 3 \text{ bar}$ erhöht. Danach werden mit einem PID-„Feinregler“ die 150 bar auf $\pm 3 \text{ mbar}$ stabilisiert (650 bar auf $\pm 5 \text{ mbar}$). Grob- und Feinregler wurden eingeführt, da der Stellfluss nur diskontinuierlich vorgegeben werden kann. Die Druckspindel stoppt immer bei Vorgabe eines neuen Stellflusses. Um die Abnutzung zu verringern, wurden der maximale Stellfluss auf $0,05 \text{ mL min}^{-1}$ begrenzt und die Anzahl der Vorgaben durch eine Stelzeit von 5 s verringert. Der Regler schaltet auch das Ventil zum Abkoppeln des 14 MPa -Sensors bei 115 bar .

3.4.2.3 Füllung

Der Ablauf der Füllung war für Messungen bei Atmosphären- und Hochdruck identisch. Luftblasen wurden durch das 3T-Ventilsystem generiert und in fünf Durchläufen durch den Biegeschwinger gepumpt, um Wasser durch Standardmeerwasser (oder umgekehrt) auszutauschen. Die Gesamtdauer für fünf Durchläufe bzw. einen Wechsel betrug 37 min .

Beim Füllen des Messsystems mit Wasser oder Standardmeerwasser wurde verhindert, dass diese in das Drucksystem mit dem Hydrauliköl gelangten. Vor dem Öffnen und Füllen des Messsystems wurde zunächst der Druck auf 3 bar stabilisiert, dann die Spritzenpumpe vom Drucksystem abgekoppelt und das Ausgangsventil geöffnet, und erst danach das Eingangsventil geöffnet und gefüllt. Indem das Ausgangsventil (VA) vor dem Eingangsventil (VE) geöffnet wurde, konnten das Öl und (Standardmeer-)Wasser, jeweils in sehr kleinen Mengen und zum Ausgang gerichtet, expandieren. Diese Reihenfolge verhinderte auch, dass sich das Öl bei einer ungewollten Abkühlung der Umgebung weit in das Drucksystem zurückzieht und dabei (Standardmeer-)Wasser ansaugt.

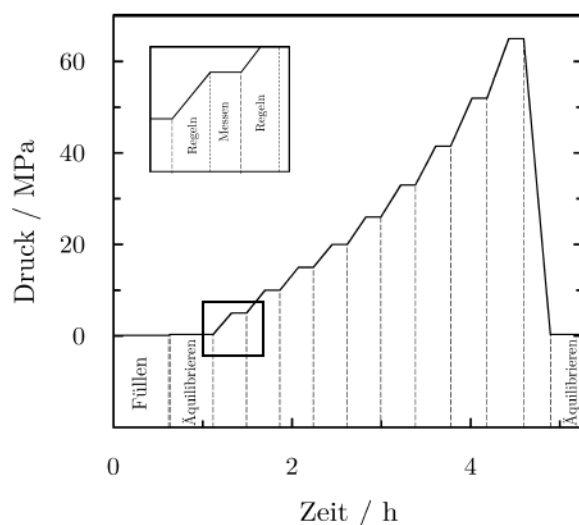


Abb. 3.28. Druckverlauf einer Dichtemessreihe für Hochdruck. Zunächst wird das Meerwasser gefüllt, was 37 min dauert. Dann äquilibriert das System bei 3 bar für 30 min, der Druck wird in 12 min auf 5 MPa stabil eingeregelt und anschließend die Dichte für 10 min gemessen. Druckeinregelung und Dichtemessung werden für die Drücke 10 MPa, 15 MPa, 20 MPa, 26 MPa, 33 MPa, 41,5 MPa, 52 MPa und 65 MPa wiederholt. Schließlich äquilibriert das System bei 3 bar erneut für 30 min. Insgesamt dauert eine Messreihe 5,3 h.

Die PID-Druckregelung konnte erst ab dem Mindestdruck von 3 bar verwendet werden, da im Drucksystem eingeschlossene Luft die Kompressibilität veränderte. Da die Kompressibilität für kleiner als 3 bar zudem schlecht reproduzierbar war, hätten die Regelparameter immer wieder neu, also automatisch, eingestellt werden müssen, worauf verzichtet wurde.

3.4.2.4 Messung

Vor einer Messung stabilisierte sich die Periodendauer des noch mit Luft gefüllten Biegeschwingers für mindestens 8 h bei konstanter Messtemperatur. Direkt vor der Messung wurde das Manometer mithilfe des Barometers schnelljustiert. Eine Substitutionsmessung umfasste mindestens vier Messreihen der Wasserdichte und fünf Messreihen der Standardmeerwasserdichte bei steigenden Drücken und konstanter Temperatur (\rightarrow Abb. 3.28). So wurden vier Substitutionsdichten pro Druck gewonnen. Wasser wurde stets zuerst und zuletzt gemessen. Der Ablauf der Messreihe war zeitlich festgelegt. Eine Messung mit vier Substitutionsdichten pro Druck dauerte ≈ 50 h (\rightarrow Abb. 3.29a).

Das Biegeschwingerdensimeter für Hochdruck maß nicht die Dichte, sondern lediglich die Periodendauer. Da die Auflösung in der Periodendauer herstellerseitig auf $0,01 \mu\text{s}$ ($\approx 10 \text{ g m}^{-3}$) begrenzt worden war, wurde die Auflösung durch das Hinzufügen einer sogenannten „Kundenfunktion“ (Anton Paar GmbH, 2011) auf $0,001 \mu\text{s}$ ($\approx 0,1 \text{ g m}^{-3}$) verbessert. Das Signalrauschen in der Periodendauer entsprach 5 g m^{-3} . Um von der besseren Auflösung zu profitieren, wurde die Periodendauer aus zehn Teilmessungen gemittelt. Die Einstellungen zur Auflösung und zu den Teilmessungen wurden als Methoden „Dichte HP 5 °C“, „Dichte HP 10 °C“ usw. gespeichert. Die Temperatur schwankte während einer Messung um weniger als $\pm 1 \text{ mK}$.

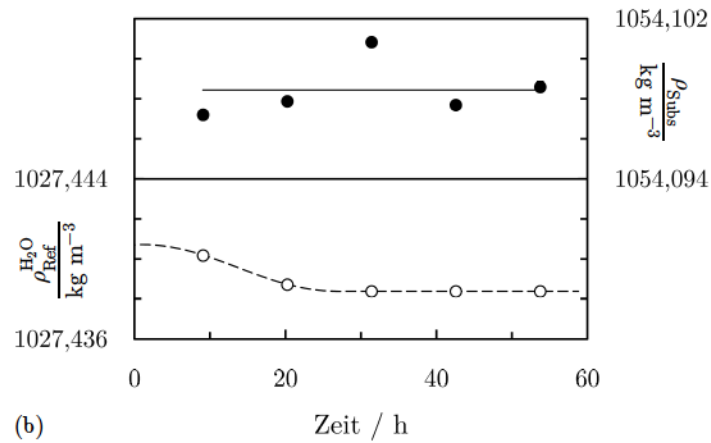
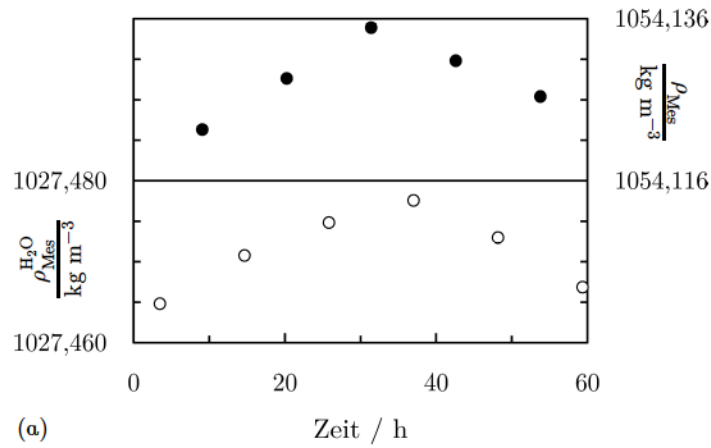


Abb. 3.29. Substitutionsdichtemessung an gefiltertem Nordatlantikmeerwasser mit $S = 36,5 \text{ ‰}$ bei 15 °C und 65 MPa . *a. Messung.* Die Wasserdichte $\rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}}$ und die Meerwasserdichte ρ_{Mes} verlaufen ähnlich. *b. Berechnung.* Die Wasserreferenzdichte $\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}$ ist $\approx 30 \text{ g m}^{-3}$ kleiner als die gemessene Wasserdichte. Die Substitutionsdichte ρ_{Subs} streut um $\pm 2,4 \text{ g m}^{-3}$ um das arithmetische Mittel (—).

3.4.2.5 Berechnung

Die für Standardmeerwasser und Wasser gemessenen Periodendauern wurden in Dichten umgerechnet, die dann auf die ganzzahligen Temperaturen 5 °C, 10 °C usw. und auf die ganzzahligen Drücke 50 bar, 100 bar usw. korrigiert wurden. Die Wasserdichte wurde linear auf die Zeitpunkte der Standardmeerwassermessungen interpoliert (\rightarrow Abb. 3.29b). Die Wasserreferenzdichte $\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}$ beinhaltet die Wasserisotopen- und Luftsättigungskorrekturen. Die Substitutionsdichte ρ_{Subs} wurde mit der Differenzgleichung bestimmt. Luftbläschen hingen nur sehr selten im Biegeschwinger fest; die fehlerhaften Messungen wurden durch den Ausreißertest von Grubbs (1969) automatisch identifiziert und entfernt.

3.4.3 Charakterisierung

Das Densimeter wurde erläutert, ohne die Größen zu beziffern, die zur Unsicherheit in der Substitutionsdichte beitragen. In diesem Kapitel wird auf die Justierungen und Messungen zur Bestimmung der Messunsicherheit eingegangen.

3.4.3.1 Justierung

Dichte. Die Justierung des Biegeschwingerdensimeters anhand bisheriger Methoden erforderte mindestens zwei Dichtestandards. Da die Unsicherheiten in den Dichten aller Standards, mit Ausnahme des Wassers, zu groß waren, wurde eine neue Justiermethode entwickelt. Das Wissen um die physikalische Bedeutung der Justierkoeffizienten A_0 , A_2 und A_4 wurde zur Modellierung des Zusammenhangs zwischen Dichte und Schwingerperiodendauer genutzt (\rightarrow Anh. 2.1).

Der Justierkoeffizient A_0 ist das negative Verhältnis aus der (konstanten) Masse des Schwingers zum (temperatur- und) druckabhängigen Innenvolumen des Schwingers:

$$A_0 = -\frac{m}{V} = \frac{\text{Konst.}}{V(p)}, \quad (3.18)$$

wobei „Konst.“ schlicht für eine Konstante steht. Da eine Volumenänderung unabhängig vom Pfad der Druckänderung ist, kann das Volumen für Hochdruck $V(p)$ stets ins Verhältnis zum Volumen für Atmosphärendruck $V(p_0)$ gesetzt werden:

$$A_0 = \frac{V(p_0)}{V(p)} \cdot \frac{\text{Konst.}}{V(p_0)}, \quad (3.19)$$

wobei $V(p_0)/V(p)$ die druckabhängige relative Volumenänderung ist. Verfährt man mit A_2 analog (A_4 ist konstant), wird die Justierung für Hochdruck von der für Atmosphärendruck entkoppelt: aus einer Justierung für den Atmosphärendruck p_0 kann mit drei Dichtestandards auf $A_0(p_0)$, $A_2(p_0)$ und A_4 sowie aus einer davon unabhängigen Justierung für hohe Drücke mit zwei Dichtestandards auf die Koeffizientenänderungen geschlossen werden. Da nur Wasser zur Justierung für Hochdruck infrage kommt, ist entweder die Änderung mit dem Druck des A_0 oder A_2 physikalisch zu modellieren.

Idealisiert man den Biegeschwinger als geraden, geschlossenen Zylinder, kann die relative Volumenänderung $V(p_0)/V(p)$ durch eine relative Radius- und Längenänderung ersetzt werden; die Länge selbst wird nicht benötigt. Eine Abweichung zwischen „Idealität“ und Realität entsteht dann lediglich im Bereich der U-Krümmung des Biegeschwingers, da das mechanische Biegen des „U“ auf der Innenseite zur Stauchung und auf der Außenseite zur Streckung führt.

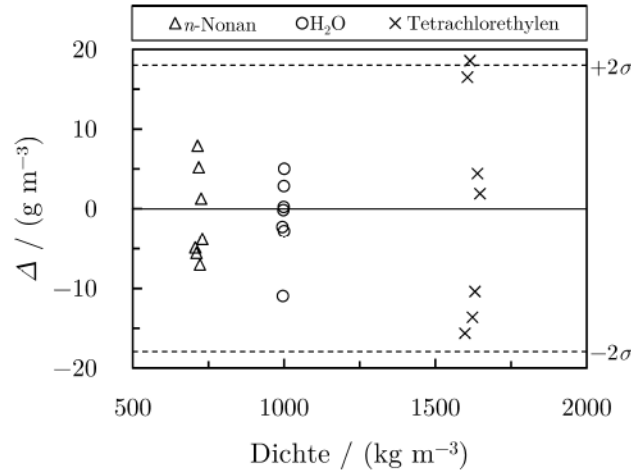


Abb. 3.30. Residuen Δ der Dichtejustierung für Atmosphärendruck. Die Residuen nehmen mit der Dichte zu. Nimmt man ein Residuum des Wassers von -10 g m^{-3} und ein Residuum des Tetrachlorethylens von 20 g m^{-3} als systematische Abweichungen, folgt für die Substitutionsdichte des Standardmeerwassers mit $S = 35 \text{ ‰}$ von $\approx 1026 \text{ kg m}^{-3}$ eine systematische Abweichung von $\approx (1026 - 998)/(1620 - 998) \cdot (20 \text{ g m}^{-3} + 10 \text{ g m}^{-3}) = 1,4 \text{ g m}^{-3}$.

Da die Volumenänderung relativ ist, ist das nicht signifikant. Die physikalische Modellierung der Änderung des A_2 ist deutlich komplexer, da hier die Federkonstante eingeht. Die Modellierung der Volumenänderung des A_0 ist daher bevorzugt worden. Für das neue Modell wurden Radius und Wandstärke des Biegeschwingers sowie Elastizitätsmodul und Querdehnungszahl benötigt (\rightarrow Anh. 2.2).

Eine Temperaturänderung des Biegeschwingers führt zu Relaxation und Hysterese in dessen Periodendauer. Für die höchste Genauigkeit hätten somit aufwändige Justiermessungen bei konstanten Temperaturen durchgeführt werden müssen: zuerst bei Atmosphärendruck und dann bei Hochdruck ohne die Temperatur zu ändern. Statt einer Justierung für einen Temperaturbereich wären dann spezifische Justierungen für einzelne Temperaturen (5 °C , 10 °C usw.) herausgekommen. Eine spezifische Justierung hätte dann durch eine Schnelljustierung bei Atmosphärendruck aktualisiert werden können. Da angenommen wurde, dass Temperaturänderungen zwischen 5 °C und 35 °C keine signifikanten Relaxationen und Hysteresen hervorrufen, wurde auf spezifische Justierungen verzichtet. Die Justiermessungen für Atmosphären- und Hochdruck wurden unabhängig voneinander durchgeführt.

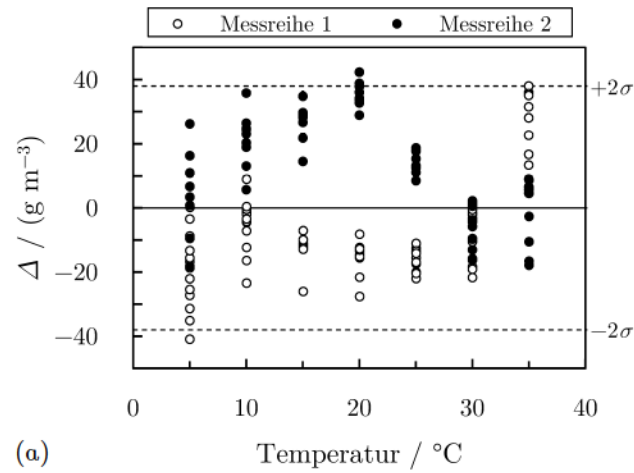
n -Nonan ($\rho = 720 \text{ kg m}^{-3}$), Reinstwasser (998 kg m^{-3}) und Tetrachlorethylen (1622 kg m^{-3}) wurden zur Justierung für Atmosphärendruck mit derselben Temperatursequenz gemessen. Die n -Nonandichte wurde durch das Wägedensimeter mit einer Messunsicherheit von 5 g m^{-3} gewonnen; die Tetrachlorethylendichte durch ein Biegeschwingerdensimeter mit einer Messunsicherheit von 10 g m^{-3} . Durch Kontrollmessungen bei 20 °C wurden Hysteresen in der Periodendauer festgestellt, die sich, entgegen der Annahme, nach den Temperaturänderungen eingestellt hatten. Die Hysteresen in den Periodendauern für n -Nonan, Reinstwasser und Tetrachlorethylen entsprachen in deren Dichten bis zu 10 g m^{-3} , 10 g m^{-3} und 20 g m^{-3} und waren

größer als die Unsicherheiten in den Referenzdichten. Zur Koeffizientenanpassung der Justierpolynome A_0^0 und A_2^0 sowie A_4 wurde deshalb angenommen, dass die Unsicherheiten in den Referenzdichten gegenüber den Messunsicherheiten in den Periodendauern vernachlässigbar waren. Die Koeffizienten wurden durch Minimierung der ungewichteten Residuenquadrate angepasst. Die doppelte Residuenstandardabweichung 2σ der Justierung betrug 18 g m^{-3} . Die Unsicherheit in der Substitutionsdichte wurde konservativ abgeschätzt, indem das 2σ als Unsicherheit in der Justierung angenommen wurde (\rightarrow Abb. 3.30).

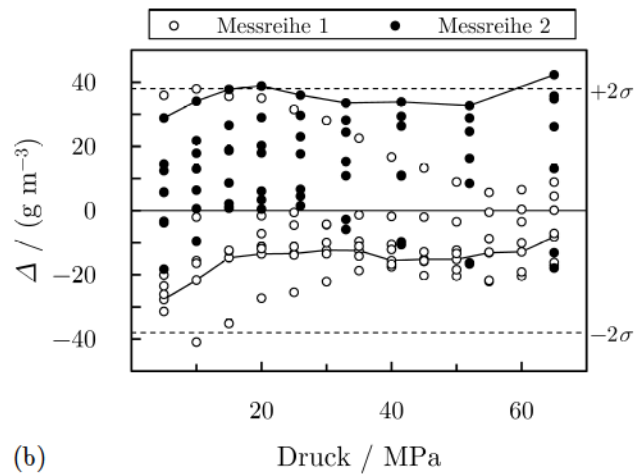
Ausschließlich Reinstwasser wurde zur Justierung für Hochdruck verwendet. Zwei Messreihen wurden unabhängig voneinander mit derselben Temperatursequenz durchgeführt. Der Druck wurde jeweils bei konstanter Temperatur ähnlich der Drucksequenz der Substitutionsdichtemessungen erhöht. Zur Koeffizientenanpassung des Justierpolynoms δA_2 wurde ähnlich der Justierung für Atmosphärendruck angenommen, dass nur die Messunsicherheiten in den Periodendauern signifikant waren, weshalb auch hier die ungewichteten Residuenquadrate minimiert wurden. Die Residuen der ersten und zweiten Messreihe waren infolge der Hysterese in der Periodendauer gegeneinander versetzt. Die Hysterese war einzig durch Temperaturänderungen bedingt. Die starke Streuung der Residuen für $5 \text{ }^\circ\text{C}$ und $10 \text{ }^\circ\text{C}$ war, wie sich später zeigte, durch die größere Unsicherheit in der Wasserreferenzdichte für Drücke größer als 10 MPa verursacht worden (\rightarrow Abb. 3.31).

Die Abhängigkeiten der Residuen von Temperatur und Druck konnten deshalb durch das Justierpolynom δA_2 nicht besser abgebildet werden. Da für die Substitutionsdichte die Differenz zwischen der Standardmeerwasser- und der Wasserdichte gemessen wurde, waren lediglich systematische Abweichungen relevant, die für Standardmeerwasser und Wasser unterschiedlich waren. Die Unsicherheit in der Substitutionsdichte wurde dennoch konservativ abgeschätzt, indem das 2σ als Unsicherheit in der Justierung angenommen wurde.

Die Justierung für Hochdruck konnte nicht verifiziert werden, weil es keine Standards mit ähnlich kleiner Unsicherheit in der Dichte gab. Die Justierung wurde daher mit n -Nonan und 2,4-Dichlortoluol überprüft, deren Dichten von 720 kg m^{-3} und 1250 kg m^{-3} von Schilling *et al.* (2008) mit einer Unsicherheit von 150 g m^{-3} und 250 g m^{-3} bei bis zu 33 MPa gemessen und durch Zustandsgleichungen zusammengefasst worden waren. Da die Dichten des n -Nonans und 2,4-Dichlortoluols aufgrund der Reinheit chargenabhängig variierten, wurden die mit dem Substitutionsdensimeter und die von Schilling *et al.* gemessenen Hochdruckdichten, auf dieselben Atmosphärendruckdichten normiert. Die normierte Hochdruckdichten des Substitutionsdensimeters waren systematisch größer als die von Schilling *et al.* Die Dichtedifferenz war temperatur-, druck- und dichteabhängig. Die Messunsicherheit in der n -Nonandichte und der 2,4-Dichlortoluoldichte von Schilling *et al.* rührte vorwiegend von der Dichtemessung her. Die Unsicherheit der Dichtemessung stieg proportional mit der Dichte von 70 g m^{-3} für n -Nonan auf 125 g m^{-3} für 2,4-Dichlortoluol, was die Dichteabhängigkeit der Differenz erklärte. Die normierten Dichtedifferenzen lagen nahezu innerhalb der geschätzten Unsicherheit in der Justierung (\rightarrow Abb. 3.32).



(a)



(b)

Abb. 3.31. Residuen Δ der Dichtejustierung für Hochdruck. *a. Darstellung über der Temperatur.* Die Residuen zeigen, jede Messreihe für sich genommen, eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Temperatur. Die Residuen sind, bedingt durch temperaturabhängige Hysterese, gegeneinander versetzt. Die Streuung der Residuen einer Messreihe bei konstanter Temperatur resultiert aus dem Druck und ist für 5 °C und 10 °C am größten. *b. Darstellung über dem Druck.* Die Messungen bei 20 °C wurden zur Veranschaulichung der Hysterese miteinander verbunden. Die Isothermen sind gegeneinander parallelverschoben, was sich auch für die anderen Temperaturen zeigen ließe. Eine druckbedingte Hysterese ist nicht feststellbar.

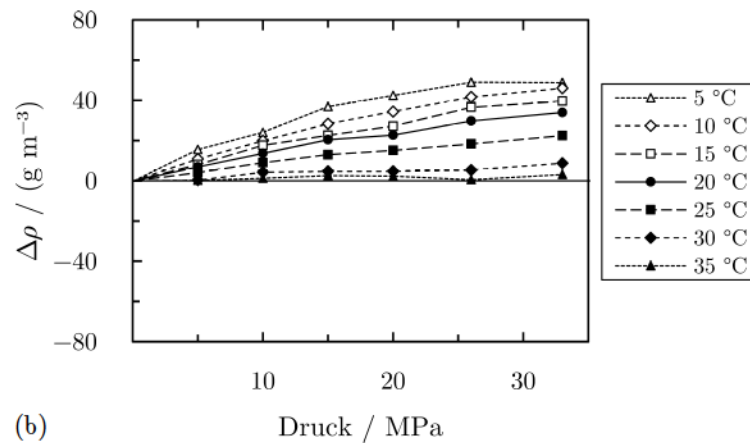
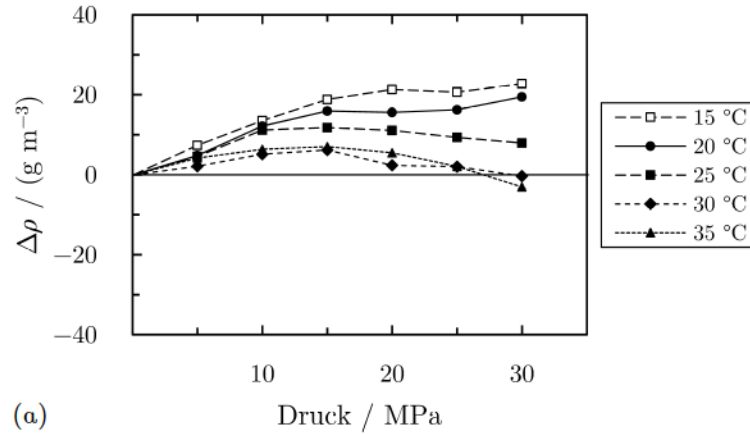


Abb. 3.32. Normierte Dichtedifferenz $\Delta\rho$ zwischen Messungen mit dem justierten Hochdruckdensimeter und Messungen von Schilling *et al.* (2008) (gemessen minus S *et al.*). a. *n*-Nonan mit 720 kg m^{-3} . b. 2,4-Dichlortoluol mit 1250 kg m^{-3} . Die Differenz ist druck-, temperatur- und dichteabhängig. Die höchsten Differenzen treten bei Temperaturen unter $20 \text{ }^\circ\text{C}$ auf. Ungeachtet der Messunsicherheiten in der *n*-Nonandichte von 150 g m^{-3} und der 2,4-Dichlortoluoldichte von 250 g m^{-3} von Schilling *et al.* ist die Differenz fast durchgehend kleiner als die Unsicherheit in der Dichtejustierung.

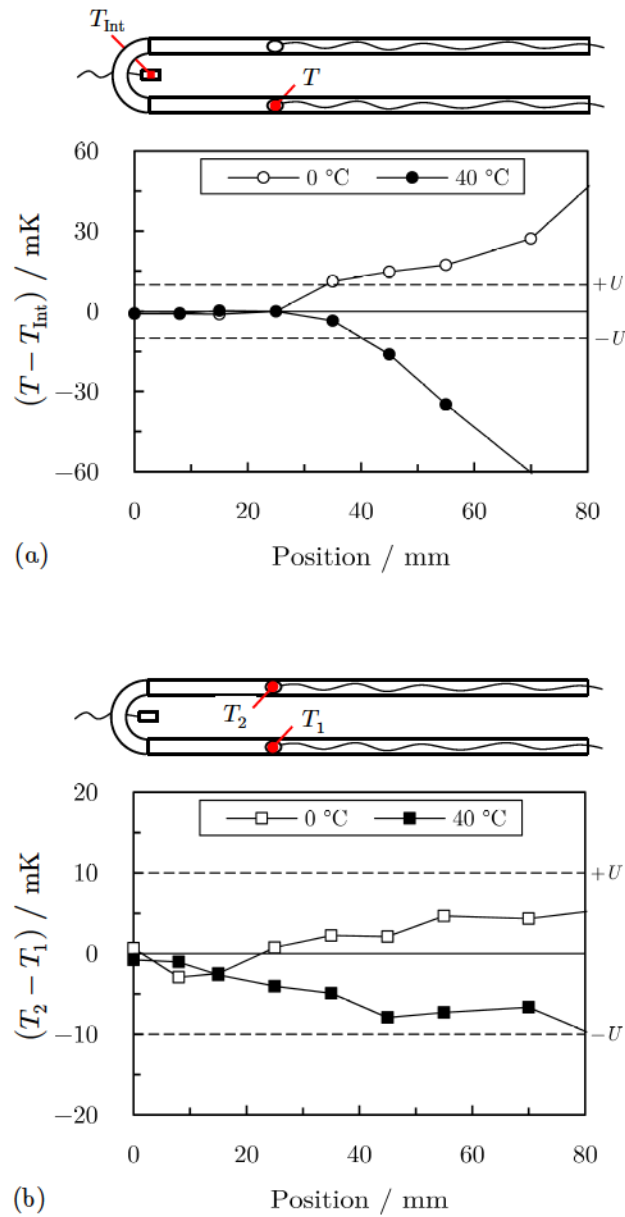


Abb. 3.33. Temperaturjustierung des Hochdruckdensimeters für 0 °C und 40 °C. *a.* Differenz zwischen der Thermistortemperatur T und der internen Thermometertemperatur T_{Int} . Die Temperaturen differieren bis 25 mm um weniger als 1 mK und insgesamt um bis zu -80 mK bei 0 °C und 80 mm, wo der Biegeschwinger eingespannt ist. *b.* Differenz zwischen den Schenkeln. Die Temperaturen in den Schenkeln differieren bis 25 mm um weniger als 5 mK und insgesamt um weniger als 10 mK. U – Unsicherheit in der Temperaturjustierung.

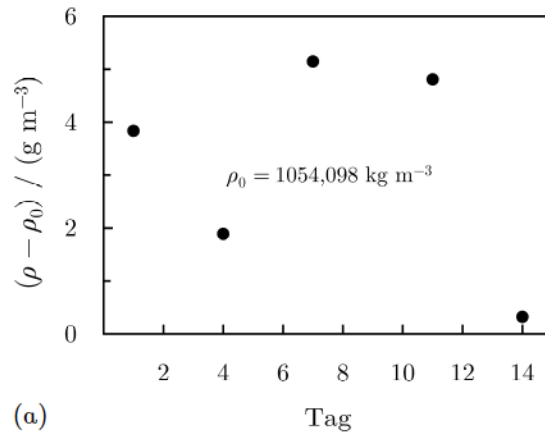
Temperatur. Die Temperaturen des Standardmeerwassers und Wassers wurden mit dem internen Thermometer des Densimeters gemessen. Das interne Thermometer wurde mit Heißleiterthermistoren (10K3MCD1 mit 10 k Ω bei 25 °C, Telemeter Electronic GmbH, Donauwörth) justiert. Die Thermistorwiderstände wurden mit einem Multimeter (34970A mit Modul 34907A, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, Vereinigte Staaten) gemessen.

Die Thermistoren wurden mit Epoxidharz isoliert, um ohne Schutzhülle in Wasser im Biegeschwinger messen zu können. Die Thermistoren wurden zusammen mit dem Multimeter von -10 °C bis 50 °C in >15 L-Temperaturbädern justiert. Die Badtemperatur wurde mit einem Temperaturregler (PTC-41, Tronac Inc., Utah, Vereinigte Staaten) auf $\pm 0,3$ mK stabilisiert. Als Temperaturnormal diente ein 100 Ω -Platinwiderstandsthermometer (909, Isothermal Technology Ltd., Southport, Vereinigtes Königreich), das in der PTB mit einer Messunsicherheit von 2 mK kalibriert worden war. Die Thermistoren und das Widerstandsthermometer steckten in den Bohrungen eines Stahlzylinders im Bad, um die Temperaturhomogenität zu verbessern. Die Unsicherheit in der Thermistorjustierung wurde auf 3 mK geschätzt. Um die Stabilität der Thermistoren zu gewährleisten, wurden regelmäßig Kalibrierungen mit einer Galliumfixpunktzelle (Isothermal Technology Ltd.) durchgeführt, wobei keine signifikante Instabilität festgestellt wurde.

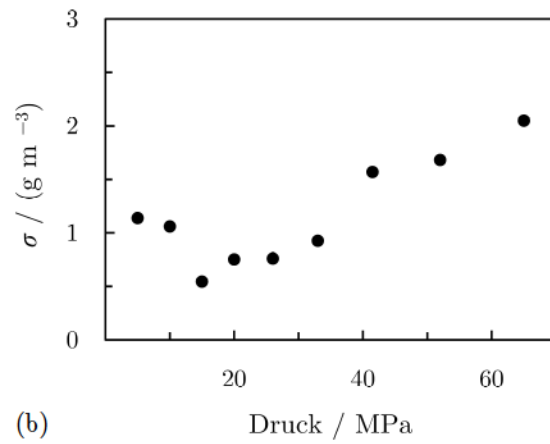
Der U-förmige Biegeschwinger war ≈ 80 mm lang. Die Thermistoren wurden zur Justierung in beide Schenkel des Biegeschwingers eingebracht, die mit einem Gemisch aus Ethylenglykol und Wasser gefüllt waren. Da das Gemisch eine ähnliche Wärmekapazität und -leitfähigkeit wie Standardmeerwasser und Wasser aufwies, war eine Eigenerwärmung der Thermistoren während deren Justierungen und der des internen Thermometers ähnlich, was die Reproduzierbarkeit und somit die Unsicherheit in der Justierung verbesserte. Die Dauer einer Temperaturänderung und -stabilisierung betrug 2 h, weshalb die Kalibrierung insgesamt sehr langwierig war. Da die in Glas eingefassten Thermistoren einen Durchmesser kleiner als 3 mm aufwiesen und punktuell die Temperatur maßen, wurde deren Position im Biegeschwinger variiert.

Die Thermistortemperatur stimmte im vorderen Drittel des Biegeschwingers sehr gut mit der internen Thermometertemperatur überein. Zur Öffnung des Biegeschwingers hin differierten die Temperaturen wegen der Wärmeübertragung nach außen zunehmend. Da im Bereich der Einspannung die Temperaturpräzision für die Dichtegenauigkeit wichtiger war als die Temperaturgenauigkeit, war die zunehmende Temperaturdifferenz unbedeutend (\rightarrow Abb. 3.a). Die Temperaturdifferenz zwischen den Schenkeln des Biegeschwingers war insignifikant (\rightarrow Abb. 3.b). Die Temperaturdifferenzen bei 25 mm und 0 °C bis 40 °C wurden zur Justierung des internen Thermometers gemessen. Die Kalibrierdifferenzen wurden zur Korrektur des internen Thermometers verwendet. Die Messunsicherheit in der korrigierten Temperatur wurde auf 10 mK geschätzt.

Druck. Der Druck wurde mit dem Kalibriermanometer (RPM4) gemessen. Um die Messunsicherheit des Manometers von bis zu 0,5 kPa bei 14 MPa und 3 kPa bei 70 MPa zu überprüfen, wurde es zweimal im Abstand von anderthalb Jahren kalibriert. Die Stabilität des 14 MPa-Sensors war besser als 0,01 kPa a $^{-1}$ und die des 70 MPa-Sensors besser als 0,5 kPa a $^{-1}$. Um diese Langzeitstabilitäten zu erreichen, wurden die Hochdrucksensoren vor jeder Substitutionsdichtemessung mithilfe des Barometers bei Atmosphärendruck schnelljustiert. Das Drucksystem mit dem Hydrauliköl wurde dazu manuell vom Messsystem abgekoppelt und zur Umgebung geöffnet.



(a)



(b)

Abb. 3.34. Wiederholungsmessungen an gefiltertem Nordatlantikmeerwasser mit $S = 36,5 \text{ ‰}$ bei 15 °C . *a.* Darstellung über dem Tag für 65 MPa . Die Messungen wurden in der Reihenfolge der Abfüllungen 56 bis 60 durchgeführt und streuen um $\pm 3 \text{ g m}^{-3}$. *b.* Standardabweichung σ . Die Wiederholbarkeit einer Messung nimmt mit dem Druck ab.

Die Höhendifferenz zwischen der Öffnung und den Drucksensoren betrug ≈ 60 cm. Da für die Dichtemessung das Drucksystem wieder geschlossen und an das Messsystem angekoppelt wurde, wurde die hydrostatische Druckdifferenz zwischen der Öffnung und dem Biegeschwinger zum schnelljustierten Manometerdruck addiert, sodass das Manometer den Druck auf Höhe des Biegeschwingers maß. Die Höhendifferenz zwischen Öffnung und Biegeschwinger setzte sich aus $\Delta z^{\text{Öl}} \approx 10$ cm Ölsäule und $\Delta z^{\text{H}_2\text{O}} \approx 40$ cm Wassersäule zusammen. Die Druckdifferenz wurde als konstant angenommen und betrug für 20 °C:

$$\rho^{\text{Öl}} \cdot g \cdot \Delta z^{\text{Öl}} + \rho^{\text{H}_2\text{O}} \cdot g \cdot \Delta z^{\text{H}_2\text{O}} \approx 4,8 \text{ kPa.} \quad (3.20)$$

Dichteänderungen durch die Umgebungstemperatur oder den Hochdruck sowie durch den Wechsel von Standardmeerwasser zu Wasser wirkten sich nicht signifikant auf die Druckdifferenz aus. Die Messunsicherheit im Druck wurde vereinfachend auf 3 kPa für alle Drücke festgelegt.

3.4.3.2 Wiederholbarkeit

Zur Bestimmung der Wiederholbarkeit der Substitutionsdichtemessung samt der Stabilität des Densimeters wurden Messungen in einem Zeitraum von 14 Tagen durchgeführt. Dazu wurde Meerwasser mit $36,5$ ‰ aus dem Nordatlantik oberflächennah entnommen, im Labor mit einem 450 nm-Filter gereinigt und in fortlaufend nummerierte 250 mL-Borosilikatglasgefäße abgefüllt. Von 60 Gefäßen wurden fünf aufeinanderfolgende Abfüllungen für die Wiederholungsmessungen verwendet. Die Messungen zeigten keine Abhängigkeit von der Abfüllung. Die Standardabweichung stieg druckabhängig. Die Wiederholbarkeit wurde konservativ mit der Standardabweichung $\sigma = 2,5 \text{ g m}^{-3}$ und den Freiheitsgraden $\nu = 4$ für alle Drücke geschätzt (\rightarrow Abb. 3.34).

3.4.3.3 Messunsicherheit

Zur Bestimmung der Messunsicherheit in der Substitutionsdichte wurde ein Modell aufgestellt. Anders als für Atmosphärendruck trugen zur Messunsicherheit für Hochdruck auch dimensionale und mechanische Eigenschaften des Biegeschwingers bei. Die Unsicherheitsbeiträge dieser Eigenschaften wurden durch unabhängige Variation der dazugehörigen Parameter in der Justiergleichung konservativ abgeschätzt (\rightarrow Anh. 2.1).

Absolute Substitutionsdichte. Die Wasserreferenzdichte trug mehr als 80 % zur Messunsicherheit in der Substitutionsdichte ρ_{Subs} für 35 ‰ und 65 MPa bei (\rightarrow Tab. 3.6). Die Unsicherheiten in der Justierung und den Biegeschwingereigenschaften machten 15 % aus. Andere Unsicherheiten waren praktisch insignifikant. Die Messunsicherheit für 35 ‰ betrug 34 g m^{-3} und war für andere Salinitäten ähnlich. Die Unsicherheit in der Wasserreferenzdichte war für Drücke bis zu 10 MPa (mit 10 g m^{-3}) deutlich kleiner als für Drücke über 10 MPa (mit $\approx 30 \text{ g m}^{-3}$). Die Messunsicherheit für bis zu 10 MPa fiel deshalb deutlich kleiner aus (\rightarrow Abb. 3.35a).

Relative Substitutionsdichte. Die relative Substitutionsdichte $\Delta\rho_{\text{Subs}}$ wurde durch Herausrechnen der Wasserreferenzdichte aus der absoluten Substitutionsdichte erhalten. Justierung, Elastizitätsmodul und Biegeschwingerwandstärke trugen dann mehr als 85 % zur Messunsicherheit bei (\rightarrow Tab. 3.7). Die Messunsicherheit in der relativen Substitutionsdichte war mit 16 g m^{-3} deutlich kleiner als die in der absoluten Substitutionsdichte. Die Sensitivität der relativen Substitutionsdichte auf den Elastizitätsmodul und die Biegeschwingerwandstärke nahm mit dem Druck signifikant zu, weshalb die Unsicherheit um bis zu 6 g m^{-3} anstieg (\rightarrow Abb. 3.35b).

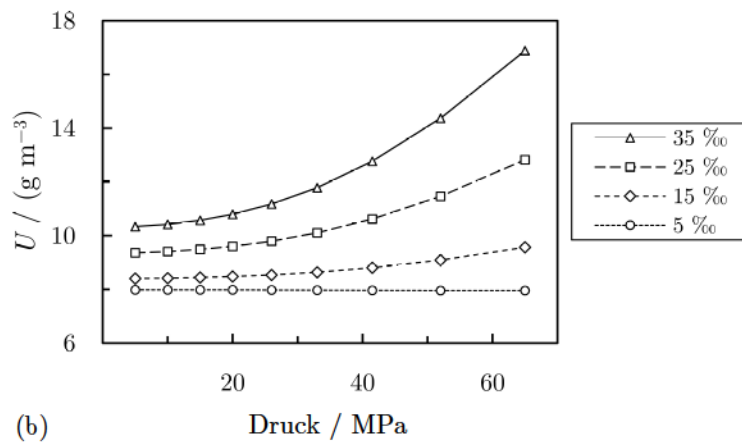
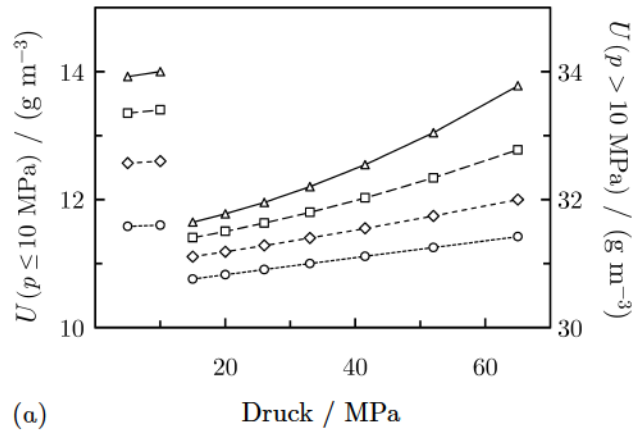


Abb. 3.35. Messunsicherheit U in der Substitutionsdichte für Hochdruck. *a. Absolutdichte.* Da die Unsicherheit in der Wasserdichte für bis zu 10 MPa nur 10 g m^{-3} beträgt, ist die Messunsicherheit in der Absolutdichte ρ_{Subs} für diese Drücke deutlich kleiner. *b. Relativedichte.* Durch das Herausrechnen der Wasserdichte und deren Unsicherheit erhält man die Relativedichte $\Delta\rho_{\text{Subs}}$, deren Messunsicherheit gegenüber ρ_{Subs} nahezu halbiert ist. Für $S = 35 \text{ ‰}$ ist die Druckabhängigkeit nicht vernachlässigbar.

Tab. 3.6. Messunsicherheit in der absoluten Substitutionsdichte für $S = 35\%$ und $p = 65\text{ MPa}$.

Größe x	Einheit $[x]$	Wert	Unsicherheit u^x	Sensitivität $\partial y/\partial x$	Freiheitsgrade ν	Signifikanz $(u_x^y/u)^2$
Temperatur T	K	288,15	0,005	$-4,48 \times 10^{-2}$	∞	0 %
Druck p	MPa	65	0,0015	$-1,83 \times 10^{-2}$	∞	0 %
Elastizitätsmodul E	GPa	205	10	$-3,93 \times 10^{-4}$	1	6 %
Querdehnungszahl ν	–	0,307	0,015	$-4,69 \times 10^{-2}$	1	0 %
Biegeschwingerradius R_0	mm	1,59	0,01	$5,05 \times 10^{-2}$	1	0 %
Biegeschwingerwandstärke	mm	0,30	0,01	$-2,70 \times 10^{-1}$	1	3 %
Wasserdichte $\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}$	kg m^{-3}	1027,4442	0,0154	1	∞	83 %
Wiederholbarkeit ρ_{Subs}	kg m^{-3}	–	0,0025	1	4	2 %
Justierung $\rho_{\text{Mes}}/\rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}}$	kg m^{-3}	Pr/Ref	0,019	Pr/Ref	99	6 %
Effektive Freiheitsgrade ν_{Eff}				260		
Kombinierte Unsicherheit u				0,0168 kg m^{-3}		
Unsicherheit U für $p = 95,45\%$				0,0337 kg m^{-3}		

Tab. 3.7. Messunsicherheit in der relativen Substitutionsdichte für $S = 35\%$ und $p = 65\text{ MPa}$.

Größe x	Einheit $[x]$	Wert	Unsicherheit u^x	Sensitivität $\partial y/\partial x$	Freiheitsgrade ν	Signifikanz $(u_x^y/u)^2$
Elastizitätsmodul E	GPa	205	10	$-3,93 \times 10^{-4}$	1	33 %
Querdehnungszahl ν	–	0,307	0,015	$-4,69 \times 10^{-2}$	1	1 %
Biegeschwingerradius R_0	mm	1,59	0,01	$5,05 \times 10^{-2}$	1	1 %
Biegeschwingerwandstärke	mm	0,30	0,01	$-2,70 \times 10^{-1}$	1	15 %
Wiederholbarkeit ρ_{Subs}	kg m^{-3}	–	0,0025	1	4	13 %
Justierung $\rho_{\text{Mes}}/\rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}}$	kg m^{-3}	Pr/Ref	0,019	Pr/Ref	99	37 %
Effektive Freiheitsgrade ν_{Eff}				7		
Kombinierte Unsicherheit u				0,0067 kg m^{-3}		
Unsicherheit U für $p = 95,45\%$				0,0163 kg m^{-3}		

3.4.4 Validierung

Die Messunsicherheit wurde mit verbliebenen Natriumchloridlösungen validiert. Deren Dichten betragen 1020 kg m^{-3} und 1030 kg m^{-3} und entsprachen den Dichten des Standardmeerwassers mit 30% und 40% . Die Messungen mit dem Substitutionsdensimeter für Hochdruck wurden denen mit dem Substitutionsdensimeter für Atmosphärendruck bei 15 °C gegenübergestellt. Da die Dichtedifferenzen deutlich kleiner waren als die Messunsicherheiten, wurden nur zwei Lösungen gemessen (\rightarrow Abb. 3.36a).

Für Hochdruck wurde Standardmeerwasser der Serie P153 mit $34,9917\%$ genutzt. Die Substitutionsdichte wurde bei 10 °C und 5 MPa bis 65 MPa gemessen und auf die Substitutionsdichte für Atmosphärendruck normiert. Die Kompressibilität des Standardmeerwassers nach Bradshaw & Schleicher (1976) wurde zur Validierung herangezogen. Ein quadratisches Polynom wurde an deren Messungen angepasst, indem die Summe der varianzgewichteten Residuenquadrate minimiert wurde. Die Dichteänderung (von Atmosphärendruck) auf bis zu 65 MPa wurde unter Verwendung der Substitutionsdichte des P153-Standardmeerwassers (für Atmosphärendruck) durch Integration des quadratischen Polynoms der Kompressibilität erhalten. Um die Unsicherheit in der Differenz zwischen der Dichteänderung aus der Substitutionsdichte ρ^{SDH} und der

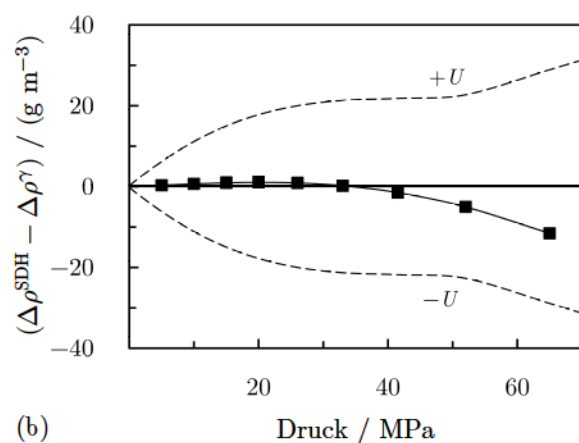
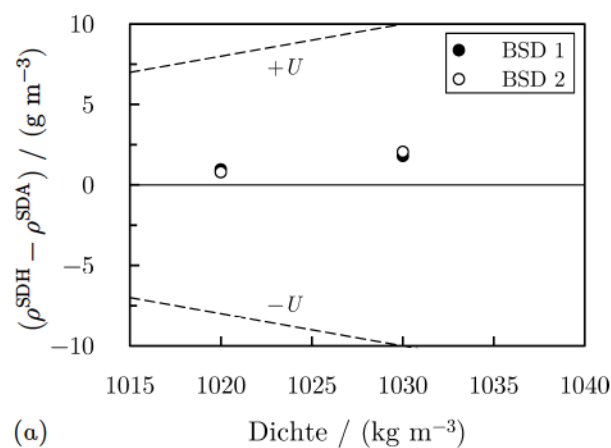


Abb. 3.36. Validierung des Substitutionsdensimeters für Hochdruck. *a.* Differenz zwischen den Dichtemessungen an Natriumchloridlösungen mit dem Substitutionsdensimeter für Hochdruck ρ^{SDH} und dem für Atmosphärendruck ρ^{SDA} mit zwei Biegeschwingerdensimetern (BSD) bei 15 °C. Die Dichtedifferenz ist deutlich kleiner als deren Unsicherheit U . *b.* Differenz zwischen den Dichteänderungsmessungen an Standardmeerwasser mit dem Substitutionsdensimeter $\Delta\rho^{\text{SDH}}$ und den Kompressibilitätsdichteänderungen $\Delta\rho^\gamma$ nach Bradshaw & Schleicher (1976) für $S = 35\text{‰}$ und 10 °C. Die Dichtedifferenz ist kleiner als 2 g m^{-3} für Drücke bis zu 40 MPa. Die Dichtedifferenz ist auch hier deutlich kleiner als U .

Dichteänderung aus der Kompressibilität $\Delta\rho^\gamma$ abzuschätzen, wurde die Koeffizientenanpassung des quadratischen Polynoms in eine Monte-Carlo-Methode eingebettet, bei der die Unsicherheitsverteilung jeder Kompressibilitätsmessung diskretisiert wurde. Die Minimierung wurde entsprechend der Diskretisierung $n = 1\,500$ -mal durchgeführt. Die Differenz zwischen den Dichteänderungen $\Delta\rho^{\text{SDH}}$ und $\Delta\rho^\gamma$ war insignifikant (\rightarrow Abb. 3.36b).

3.5 Fazit

Für das Substitutionsdensimeter für Atmosphärendruck wurde ein neuartiges Füllsystem entwickelt, das während des Füllens Luftblasen durch den Biegeschwinger pumpt. Die Luftblasen optimierten das Lösen und Fortspülen des Standardmeerwassers mit Wasser und umgekehrt. Das Biegeschwingerdensimeter war vom Hersteller grundjustiert worden. Da eine Unsicherheit der Justierung mit der Substitutionsmethode nur bedingt verkleinert werden konnte, wurde die Messunsicherheit in der absoluten Substitutionsdichte von 2 g m^{-3} durch aufwendige Vergleichsmessungen an Natriumchloridlösungen mit einem hydrostatischen Wägedensimeter validiert.

Im Rückblick wird deutlich, dass hochgenaue Substitutionsdichtemessungen mit weniger Aufwand möglich sind. Die Messunsicherheit in der Substitutionsdichte wurde verkleinert, indem eine fast luftfreie statt einer luftgesättigten Wasserreferenz verwendet wurde. Gegenüber der Messunsicherheit in der Substitutionsdichte ist die Unsicherheit in der Dichtedifferenz zwischen luftgesättigtem und -freiem Wasser mit bis zu $1,4\text{ g m}^{-3}$ groß. Hier wurde ein Weg aufgezeigt, um ebendiese Dichtedifferenz mit kleinerer Unsicherheit zu messen, sodass in zukünftigen Substitutionsdichtemessungen eine luftgesättigte Wasserreferenz verwendet werden kann.

Bisherige Methoden zur Justierung des Substitutionsdensimeters für Hochdruck erforderten mindestens zwei Dichtestandards. Da allein die Wasserdichte hinreichend genau bekannt war, um als Dichtestandard infrage zu kommen, wurde eine neuartige Justiermethode entwickelt, die lediglich einen Dichtestandard benötigte. Erst mit dieser Methode konnte die konservative Messunsicherheit in der relativen Substitutionsdichte von 16 g m^{-3} erzielt werden. Die Messunsicherheit wurde mit konsistenten Kompressibilitätsmessungen an Standardmeerwasser aus dem Schrifttum validiert.

Im Rückblick wird klar, dass die Justierung besser umgesetzt werden kann. Da die Periodendauer auch nach kleinen Temperaturänderungen Hysteresen aufweist, wäre es genauer, die Justiermessungen durchgehend bei konstanten Temperaturen durchzuführen. Gesonderte Justiermessungen der Wasserdichte können entfallen, da diese für die Substitutionsdichte ohnehin gemessen wird. Die Substitutionsdichte könnte aus den bestehenden Messungen neu errechnet werden.

Eingangs erwähnt, aber nicht diskutiert wurden Substitutionsdichtemessungen bei Atmosphärendruck aus dem Schrifttum, in denen Biegeschwingerdensimeter manuell mit Spritzen oder automatisch mit einem Probenwechsler gefüllt worden waren. In den Substitutionsdichtemessungen mit manueller Befüllung (Wolf, 2008, Feistel *et al.*, 2010) wurde das (Standard-)Meerwasser mit einer Spritze aus 250 mL-Borosilikatglasgefäßen aufgezogen und in den Biegeschwinger gedrückt.

Diese Art des Füllens wurde auch in Vergleichsmessungen an Natriumchloridlösungen mit dem hydrostatischen Wägedensimeter geprüft. Beim Aufziehen der Natriumchloridlösung wurde die nachströmende Luft nicht befeuchtet, sodass Wasser verdunstete und sich gelöstes Natriumchlorid anreicherte. Da die Substitutionsdichte aus mehreren aufeinanderfolgenden Substitutionen gemittelt wurde, nahm die Anreicherung mit jeder Substitution bzw. mit jedem Aufziehen zu. Die Substitutionsdichten der Natriumchloridlösungen waren unter anderem daher stets 5 g m^{-3} bis 10 g m^{-3} größer als die Wägedichten, obwohl die Messunsicherheit in der Substitutionsdichte auf 2 g m^{-3} geschätzt worden war.

Wolf (2008) und vermutlich auch Feistel *et al.* (2010) gingen in ihren Substitutionsdichtemessungen ähnlich vor, wodurch ähnliche Anreicherungen gelöster Salze und somit ähnliche, unbemerkte Dichteanstiege auftraten. Die resultierenden Substitutionsdichten des Standardmeerwassers waren daher mutmaßlich zu groß und inkonsistent.

In den Substitutionsdichtemessungen mit automatischer Befüllung von Uchida *et al.* (2011) wurde eine Standardmeerwasserreferenz statt einer Wasserreferenz verwendet. Da die Referenzdichte mit TEOS-10 berechnet worden war, waren die gemessenen Substitutionsdichten zu groß und diskrepant, wie sich später zeigen wird.

4 Bestimmung der Standardmeerwasserdichte

Das Substitutionsdensimeter wurde entwickelt, um die Standardmeerwasserdichte mit kleinster Unsicherheit zu messen. In diesem Kapitel werden zunächst die Salinitätsmessungen an Standardmeerwasser erläutert, bevor die Substitutionsdichtemessungen zusammengefasst werden. Schließlich wird die Substitutionsdichte auf eine einheitliche Zusammensetzung korrigiert, da sich diese während der Produktion, Lagerung und Messung des Standardmeerwassers signifikant änderte.

4.1 Salinitätsmessungen

Die Produktion und der Verkauf des Standardmeerwassers sowie die Messung der Salinität erfolgten durch Ocean Scientific International Ltd. (OSIL), Havant, Vereinigtes Königreich. Das Standardmeerwasser war durch die *International Association for the Physical Sciences of the Oceans* (IAPSO) zertifiziert.

4.1.1 Salinität 35 ‰

Standardmeerwasser wird seit jeher aus natürlichem Meerwasser des Nordatlantiks hergestellt. Das Naturmeerwasser besitzt eine Salinität von $36,5 \text{ g kg}^{-1}$, wird in einer Tiefe von 3 m entnommen und ungefiltert in 1000 L-Behältern zu OSIL gebracht (Bacon *et al.*, 2007). Dort wird es durch 2000 nm- und 200 nm-Filter und UV-Lichtpatronen in einen mit Polyvinylchlorid beschichteten 5000 L-Behälter umgefüllt. In den folgenden 30 Tagen äquilibriert das offen gelagerte Meerwasser mit der Atmosphäre. Während dieser Zeit wird es bei $\approx 26 \text{ °C}$ gerührt (Culkin & Smed, 1979) und schrittweise mit Reinstwasser verdünnt, um eine Salinität zwischen 34,99 ‰ und 35 ‰ zu erhalten. Für den Versand wird das Standardmeerwasser anschließend in 250 mL-Borosilikatglasgefäße abgefüllt, die mit Bromobutylsepten und Bördelrandkappen verschlossen werden. Die Salinität wird mithilfe von vier Kaliumchloridlösungen, die als Leitfähigkeitsreferenz dienen, bei 15 °C (IPTS-68) und 0,101 325 MPa bestimmt (Bacon *et al.*, 2007, Culkin, 1986). Die Salinität 35 ‰ bildet den einzigen Referenzpunkt zur Rückführung der PSS-78 auf das SI. Die Leitfähigkeiten des Meerwassers und der Kaliumchloridlösungen wurden mit einem Laborsalinometer (Autosal 8400B, Guildline Instruments Ltd., Smith Falls, Kanada) gemessen (Bacon *et al.*, 2007).

Das Standardmeerwasser war der Serie P153 vom März 2011 zuzuordnen, deren Salinität 34,9917 ‰ betrug (\rightarrow Anh. 3.2). Die Messunsicherheit in der Salinität des Standardmeerwassers wurde von Bacon *et al.* (2007) mit 0,0004 ‰ angegeben. Das entsprach einer Unsicherheit in der Dichte von $0,3 \text{ g m}^{-3}$.

4.1.2 Salinität < 35 ‰

Das verdünnte Meerwasser wurde aus dem gleichen Naturmeerwasser wie Standardmeerwasser produziert und mit den gleichen Reinigungs- und Entkeimungsprozeduren aufbereitet (Higgs N, OSIL, persönliche Korrespondenz, 2012). Das aufbereitete Meerwasser wurde bis zur gewünschten Salinität mit Reinstwasser verdünnt und ebenfalls in 250 mL-Borosilikatglasgefäße abgefüllt. Die Salinität wurde relativ zu Standardmeerwasser bestimmt.

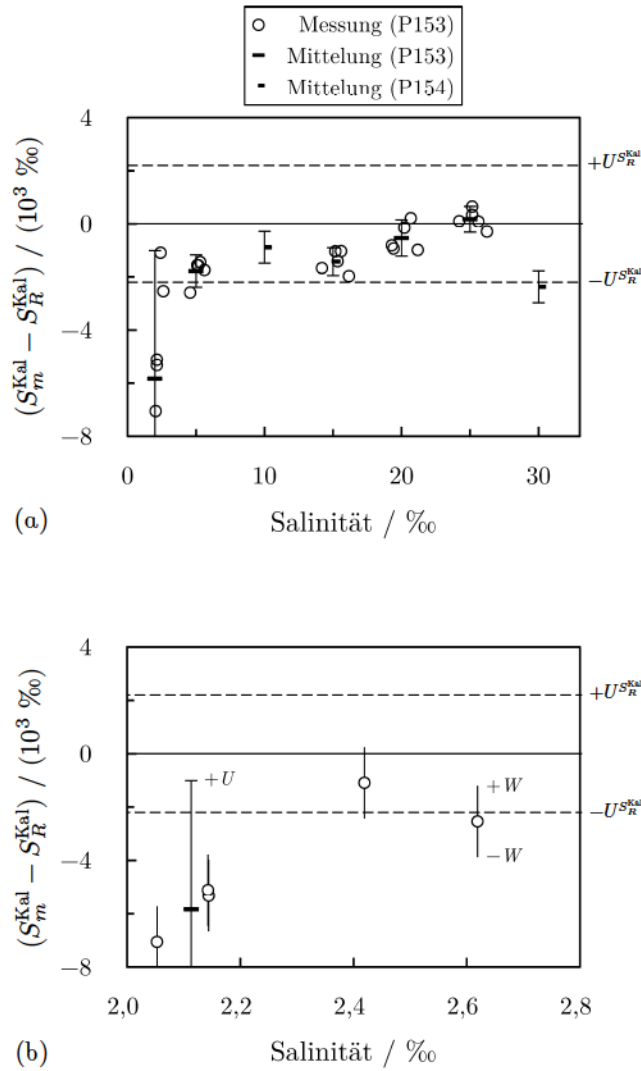


Abb. 4.1. Kalibrierdifferenz der Leitfähigkeitssalinität. *a. Messungen aller Salinitäten.* Die gemessene Leitfähigkeitssalinität S_R^{Kal} ist systematisch größer als die Massesalinität S_m^{Kal} . Für $5 \text{ ‰} \leq S \leq 30 \text{ ‰}$ sind S_R^{Kal} und S_m^{Kal} konsistent, da die Differenzen zumeist kleiner sind als die Messunsicherheit in der Leitfähigkeitssalinität $U^{S^{\text{Kal}}}$. *b. Messungen der Salinität 2 ‰.* Nimmt man die Wiederholbarkeit W (bzw. Unsicherheit) einer ungemittelten Kalibrierdifferenz für $5 \text{ ‰} \leq S \leq 30 \text{ ‰}$ als Wiederholbarkeit (bzw. Unsicherheit) einer ungemittelten Kalibrierdifferenz für $S = 2 \text{ ‰}$ an, korreliert die Kalibrierdifferenz mit der Salinität zwischen $2,0 \text{ ‰}$ und $2,6 \text{ ‰}$ und drei der fünf Kalibrierdifferenzen sind nicht konsistent mit der Leitfähigkeitssalinität. U – Unsicherheit in $S_m^{\text{Kal}} - S_R^{\text{Kal}}$.

Die „Leitfähigkeitssalinität“ S_R von jeweils fünf Gefäßen jeder Salinität wurde zunächst mit dem Laborsalinometer gemessen und gemittelt. Das Laborsalinometer wurde anschließend kalibriert. Fünf Kalibrierproben jeder Salinität wurden durch Gewichtsverdünnung hergestellt, indem Standardmeerwasser mit 35 ‰ (Salinität S_{P15X} und Masse m_{P15X}) direkt mit Reinstwasser (Masse m_{H_2O}) verdünnt wurde, sodass die „Massesalinität“ S_m^{Kal} der Kalibrierproben mit kleiner Unsicherheit bestimmt werden konnte:

$$S_m^{Kal} = \frac{m_{P15X}}{m_{H_2O} + m_{P15X}} \cdot S_{P15X}. \quad (4.1)$$

Da das Meerwasser mit 10 ‰ und 30 ‰ als sogenannter Linearitätssatz regulär produziert wurde, das mit den anderen Salinitäten jedoch gesondert, waren unterschiedliche Serien des Standardmeerwassers für die Kalibrierungen verwendet worden: Serie P153 für 10 ‰ und 30 ‰ und Serie P154 für die anderen Salinitäten. Das Standardmeerwasser mit 10 ‰, 30 ‰ und 35 ‰ lagerte deshalb ein halbes Jahr länger.

Nachdem die Massesalinitäten der Kalibrierproben bestimmt worden waren, wurden deren Leitfähigkeitssalinitäten S_R^{Kal} gemessen und die Kalibrierdifferenzen $S_m^{Kal} - S_R^{Kal}$ ermittelt. Die Kalibrierdifferenzen entsprachen den Abweichungen des Laborsalinometers bei jeder Salinität. Die Messungen der Kalibrierproben mit 2 ‰, 5 ‰, 15 ‰ und 25 ‰ lagen vor, für 10 ‰ und 30 ‰ hingegen nur die Mittelungen. Die Masse- und Leitfähigkeitssalinitäten waren für größer gleich 5 ‰ konsistent. Die Messungen für 2 ‰ streuten stark und waren diskrepant (\rightarrow Abb. 4.1a).

Bei den Messungen für 2 ‰ fiel auf, dass die Kalibrierdifferenz mit der Salinität nichtvernachlässigbar korrelierte. Die Salinität 2 ‰ entsprach der unteren Gültigkeitsgrenze der PSS-78. Da die Mittelung über die fünf Messungen $\overline{S_m^{Kal} - S_R^{Kal}} = 0,0042$ ‰ unsicher war, wurde die Kalibrierdifferenz stattdessen durch eine Mittelung über die drei zur Leitfähigkeitssalinität \bar{S}_R nächstliegenden Messungen ($\overline{S_m^{Kal} - S_R^{Kal}} = -0,0058$ ‰) bestimmt (\rightarrow Abb. 4.1b).

Die Kalibrierdifferenzen wurden zur Korrektur der Leitfähigkeitssalinitäten S_R des verdünnten Meerwassers in den 250 mL-Borosilikatglasgefäßen verwendet:

$$S = S_R + (S_m^{Kal} - S_R^{Kal}). \quad (4.2)$$

Die Salinitäten des verdünnten Meerwassers waren 2,0010 ‰, 4,9958 ‰, 9,9887 ‰, 14,9999 ‰, 20,0009 ‰, 25,0047 ‰ und 29,9689 ‰. Lediglich die Wiederholbarkeiten wurden zur Bestimmung der Unsicherheit in der Salinität herangezogen, da andere Unsicherheiten insignifikant waren. Für 5 ‰ bis 30 ‰ betragen die Unsicherheiten durchschnittlich 0,0006 ‰. Für 2 ‰ belief sich die Unsicherheit auf 0,0049 ‰ (\rightarrow Anh. 3.2).

4.1.3 Salinität > 35 ‰

Das angereicherte Meerwasser wurde ebenfalls aus dem gleichen Naturmeerwasser wie Standardmeerwasser hergestellt und mit den gleichen Reinigungs- und Entkeimungsprozeduren aufbereitet (Higgs N, OSIL, persönliche Korrespondenz, 2012). Das aufbereitete Meerwasser wurde in einem offenen Gefäß aus Polyvinylchlorid unter Rühren auf 50 °C erwärmt, sodass Wasser verdunstete, bis die angestrebte Salinität erreicht war. Die Salinität wurde durch Gewichtsverdünnung relativ zu Standardmeerwasser rückgerechnet.

Eine kleine Menge des angereicherten Meerwassers der Masse m wurde mit Reinstwasser der Masse $m^{\text{H}_2\text{O}}$ „rückverdünnt“, bis die Salinität knapp unter 35 ‰ betrug. Die Leitfähigkeitssalinität $S_{R^*}^{\text{Kal}}$ des rückverdünnten Meerwassers wurde mit dem Salinometer gemessen. Da die Salinität nahe den 35 ‰ war, bei der das Salinometer justiert wurde, war die Messunsicherheit sehr klein. Setzt man eine konstante Salzzusammensetzung beim Verdunsten voraus, war die Salinität des angereicherten Meerwassers:

$$S = \frac{m^{\text{H}_2\text{O}} + m}{m} \cdot S_{R^*}^{\text{Kal}}. \quad (4.3)$$

Die Salinitäten des angereicherten Meerwassers betrugen 39,9667 ‰ und 41,9661 ‰. Die Messunsicherheiten waren durchschnittlich 0,001 ‰ (\rightarrow Anh. 3.2).

Beim späteren Approximieren der Dichtemessungen bei konstanten Temperaturen fiel auf, dass die Residuenstandardabweichung der Polynome mit den Dichtemessungen des angereicherten Meerwassers stets eine Größenordnung größer war als ohne diese Dichtemessungen. Die Differenz zwischen den Dichtemessungen des angereicherten Meerwassers und der Dichte, die durch TEOS-10 vorhergesagt wurde, war zudem dreimal größer als für das verdünnte Meerwasser. Da das angereicherte Meerwasser durch Verdunstung in einem offenen Gefäß hergestellt worden war, wurde vermutet, dass sich die Salzzusammensetzung unbemerkt verändert hatte.

Die gängige Methode zur Salzanreicherung ist das Verdunsten in einem geschlossenen Luftkreislauf, in dem das Meerwasser auf 50 °C (Poisson, 1980) oder 80 °C (Dauphinee *et al.*, 1980) erhitzt und von Luft überströmt wird. Die Luft wird durch ein auf 0 °C gekühltes Taugefäß getrocknet. Da das Wasser im Taugefäß gesammelt wird, kann es hinterher auf gelöste Salze geprüft werden. Die Meerwasserdichte ändert sich beim Verdunsten von 35 ‰ auf 42 ‰ durch das Anreichern schwerer Wasserisotopen oder das Herauslösen des Kohlendioxids nicht signifikant. Das angereicherte Meerwasser wurde prophylaktisch nicht weiterverwendet, auch wenn die Hintergründe nicht vollständig aufgeklärt werden konnten.

4.2 Dichtemessungen

Von April bis November 2014 wurde die Substitutionsdichte des Standardmeerwassers mit 5 ‰ bis 35 ‰ bei 5 °C bis 35 °C und Atmosphärendruck gemessen. Die Substitutionsdichte wurde auf ganzzahlige Salinitäten umgerechnet. Die gemessenen Salinitäten wichen um bis zu 0,03 ‰ davon ab, was einer Dichteänderung von 25 g m⁻³ entsprach. Um die Unsicherheit in der Substitutionsdichte nicht zu vergrößern, wurde die Umrechnung immer auf die jeweilige Salinität und Temperatur bezogen. 80 % aller Substitutionsdichten wurden jeweils aus mindestens sieben Substitutionen bestimmt; die übrigen 20 % aus mindestens fünf Substitutionen. Die Messunsicherheit in der Substitutionsdichte betrug abhängig von der Salinität bis zu 2 g m⁻³. Weitere Messungen wurden im September 2014 an Standardmeerwasser mit 2 ‰ bei 5 °C bis 25 °C und im September 2015 an Standardmeerwasser mit 10 ‰ bis 35 ‰ bei 1 °C durchgeführt (\rightarrow Anh. 3.2).

Von April 2014 bis Juni 2015 wurde die Standardmeerwasserdichte für 5 ‰ bis 35 ‰ bei 5 °C bis 35 °C und 5 MPa bis 65 MPa gemessen. Die Hälfte aller Substitutionsdichten wurde jeweils aus fünf Substitutionen bestimmt; die andere Hälfte aus zumeist vier Substitutionen.

Die Messunsicherheit in der Substitutionsdichte betrug abhängig von der Salinität bis zu 14 g m^{-3} für 10 MPa und bis zu 34 g m^{-3} für 65 MPa. Von November 2014 bis Januar 2015 folgten Messungen an Standardmeerwasser mit 2 ‰ bei 5 °C bis 25 °C (→ Anh. 3.2).

Die Dichtezustandsgleichung wurde ausschließlich mit den Substitutionsdichten des Standardmeerwassers mit 5 ‰ bis 35 ‰ für 5 °C bis 35 °C entwickelt. Die anderen Messungen wurden lediglich genutzt, um die Dichtezustandsgleichung zu verifizieren.

4.3 Dichtekorrekturen

Die Dichte war für eine einheitliche chemische und isotopische Zusammensetzung des Standardmeerwassers zu bestimmen. Die Produktion, Lagerung und Messung des Standardmeerwassers konnten sich auf dessen Zusammensetzung auswirken. Bisher wurde nicht ausreichend untersucht, ob sich die Dichte dadurch signifikant änderte. In diesem Kapitel werden die Dichteänderungen theoretisch und experimentell analysiert.

4.3.1 Isotopische Wasserzusammensetzung

Hintergrund. Die Wassermoleküle des Meerwassers bestehen in sehr geringen Mengen aus den schweren Isotopen Deuterium, D bzw. ^2H , sowie Sauerstoff-17 und Sauerstoff-18, ^{17}O und ^{18}O . Die Häufigkeit dieser Isotope in den Ozeanen schwankt natürlich bedingt durch Anreicherung infolge von Verdunstung und Abreicherung infolge von Regen, Schmelz- und Flusswassereintrag. Da diese Prozesse oberflächennah stattfinden, sind die lokalen Variationen im Ozean mit $\Delta\delta_{\text{D}} = \pm 35 \text{ ‰}$ und $\Delta\delta_{18} = \pm 3 \text{ ‰}$ dort am größten (Ferronsky & Polyakov, 2012), wohingegen in der Tiefe zehnmal kleinere Variationen auftreten. Die oberflächennahen Variationen der Isotopenanreicherung entsprechen $\pm 1,3 \text{ g m}^{-3}$ in der Meerwasserdichte.

Das Standardmeerwasser wurde aus natürlichem Meerwasser des Nordatlantiks produziert, indem es mit Reinstwasser gemischt wurde. Das Reinstwasser wurde aus Leitungswasser hergestellt (Higgs N, OSIL, persönliche Korrespondenz, 2011), das aus Leitungswasser durch einen Zweistufenprozess bestehend aus Umkehrosmose, UV-Licht, Ionenaustausch und Mikrofiltration purifiziert worden war (Williams R, OSIL, persönliche Korrespondenz, 2017). Das Leitungswasser war Grundwasser, das aufgrund von Verdunstung (aus dem Ozean) und Regen (über dem Festland) isotopisch abgereichert war. Beim Mischen des Standardmeerwassers mit Reinstwasser wurden die schweren Wasserisotopen D, ^{17}O und ^{18}O im Standardmeerwasser folglich abgereichert.

Dichteänderung. Die D- und ^{18}O -Anreicherungen sowie die Salinität des Naturmeerwassers wurden 1972 nach Entnahme aus einer Tiefe von 10 m gemessen (Östlund *et al.*, 1987) und waren $\delta_{\text{D}} = 6,8 \text{ ‰}$ und $\delta_{18} = 0,3 \text{ ‰}$ sowie $36,4 \text{ ‰}$. Das entsprach einer Dichtedifferenz zum VSMOW von $0,3 \text{ g m}^{-3}$. Die Isotopenzusammensetzung des Standardmeerwassers wich vom Naturmeerwasser ab, da bei der Herstellung Reinstwasser hinzugegeben wurde, das aus Grund- und Flusswasser aus der Nähe des Herstellers purifiziert worden war (Portsmouth Water Ltd., 2015). Die Anreicherungen in diesem Wasser waren $\delta_{\text{D}}^{\text{H}_2\text{O}} = -40 \text{ ‰}$ und $\delta_{18}^{\text{H}_2\text{O}} = -6,5 \text{ ‰}$ (Darling *et al.*, 2003). Das entsprach einer Dichtedifferenz zum VSMOW von $-2,5 \text{ g m}^{-3}$.

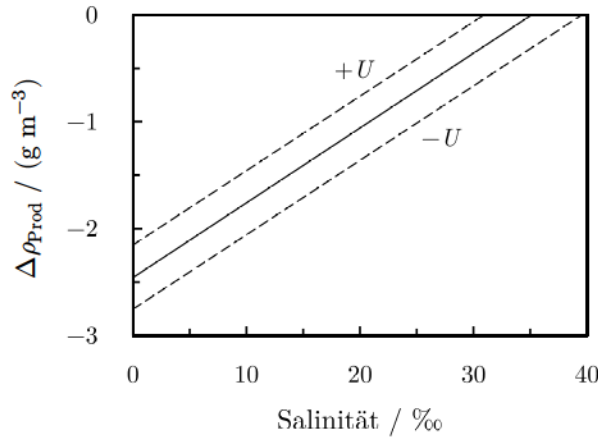


Abb. 4.2. Dichtekorrektur $-\Delta\rho_{\text{Prod}}$ bzw. Dichteänderung $\Delta\rho_{\text{Prod}}$ durch Wasserisotopenanreicherung während der Produktion des verdünnten Standardmeerwassers. Das Reinstwasser zur Verdünnung ist gegenüber dem Standardmeerwasser isotopisch angereichert, wodurch die Standardmeerwasserdichte abnimmt. Für $S = 5 \text{ ‰}$ beträgt die Dichteänderung $-2,1 \text{ g m}^{-3}$. U – Unsicherheit in $\Delta\rho_{\text{Prod}}$.

Die Gleichungen zur Bestimmung der D- und ^{18}O -Anreicherungen in verdünntem Standardmeerwasser, δ_{D}^* und δ_{18}^* , wurden aus Isotopenmengenbilanzen hergeleitet (\rightarrow Anh. 3.1):

$$\delta_{\text{D}}^* = \frac{\zeta^{\text{H}_2\text{O}} \cdot \delta_{\text{D}}^{\text{H}_2\text{O}} + (1 - S_{\text{A}}) \cdot \delta_{\text{D}}}{\zeta^{\text{H}_2\text{O}} + (1 - S_{\text{A}})}, \quad (4.4)$$

$$\delta_{18}^* = \frac{\zeta^{\text{H}_2\text{O}} \cdot \delta_{18}^{\text{H}_2\text{O}} + (1 - S_{\text{A}}) \cdot \delta_{18}}{\zeta^{\text{H}_2\text{O}} + (1 - S_{\text{A}})}, \quad (4.5)$$

wobei $\zeta^{\text{H}_2\text{O}}$ das Massenverhältnis des Wassers zu Standardmeerwasser und $S_{\text{A}} \approx 35 \text{ g kg}^{-1}$ der Salzmassenanteil in Standardmeerwasser waren. δ_{D}^* und δ_{18}^* wurden aus den Anreicherungen des Naturmeerwassers und Reinstwassers errechnet. Die Unsicherheiten in δ_{D}^* und δ_{18}^* wurden allein mit den Messunsicherheitsbeiträgen des $\delta_{\text{D}}^{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta_{18}^{\text{H}_2\text{O}}$, δ_{D} und δ_{18} geschätzt, da andere Messunsicherheitsbeiträge insignifikant waren (\rightarrow Tab. 4.1).

Die Dichteänderung des Standardmeerwassers $\Delta\rho_{\text{Prod}}$ wurde anhand der Anreicherungsänderungen $\Delta\delta_{\text{D}} = \delta_{\text{D}}^* - \delta_{\text{D}}$ und $\Delta\delta_{18} = \delta_{18}^* - \delta_{18}$ abgeschätzt und approximiert:

$$\frac{\Delta\rho_{\text{Prod}}}{\text{g m}^{-3}} \approx 0,0700 \cdot \frac{S}{\text{‰}} - 2,45. \quad (4.6)$$

Die Unsicherheit in $\Delta\rho_{\text{Prod}}$ wurde auf $0,3 \text{ g m}^{-3}$ geschätzt, wobei die Unsicherheiten in $\Delta\delta_{\text{D}}$ und $\Delta\delta_{18}$ vernachlässigbar waren. Die Standardmeerwasserdichte wurde durch das Verdünnen mit Reinstwasser um bis zu 2 g m^{-3} verkleinert (\rightarrow Abb. 4.2).

Dichtekorrektur. Die Substitutionsdichten wurden auf die Isotopenzusammensetzung $\delta_{\text{D}} = \delta_{17} = \delta_{18} = 0 \text{ ‰}$ des VSMOW korrigiert. Da das Standardmeerwasser mit 35 ‰ leicht angereichert war, kam die Korrektur $\Delta\rho_{\text{Iso}} = -0,3 \text{ g m}^{-3}$ hinzu. Die „Wasserisotopenkorrektur“ war daher $-\Delta\rho_{\text{Prod}} + \Delta\rho_{\text{Iso}}$ (\rightarrow Anh. 3.2).

Tab. 4.1. Isotopenanreicherung in Reinstwasser (H₂O), natürlichem Meerwasser (N), verdünntem und unverdünntem Standardmeerwasser (V und IAPSO).

Typ	S ‰	δ_D^* ‰	U ‰	δ_{18}^* ‰	U ‰	Autoren
N	36,4	6,8	2,0 ^a	1,06	0,20 ^a	Östlund <i>et al.</i> (1987)
H ₂ O	0	-40,0	2,0	-6,50	0,20	Darling <i>et al.</i> (2003)
V	5	-33,8	1,8	-5,50	0,18	–
V	10	-27,5	1,6	-4,48	0,16	–
V	15	-21,1	1,4	-3,45	0,14	–
V	20	-14,7	1,4	-2,42	0,14	–
V	25	-8,2	1,6	-1,37	0,16	–
V	30	-1,7	1,6	-0,32	0,16	–
IAPSO	35	4,9	2,0	0,76	0,20	–

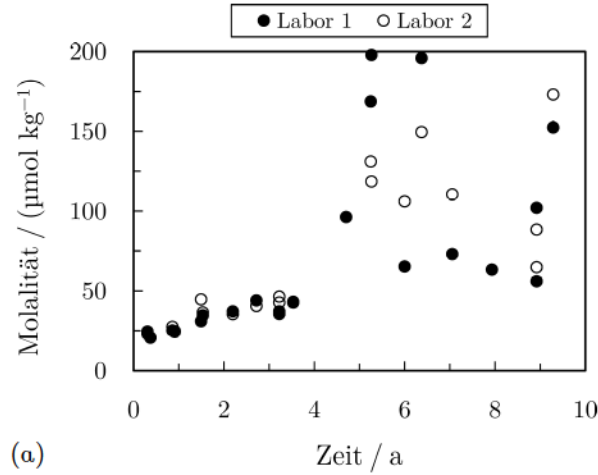
^a Unsicherheit ist geschätzt.

4.3.2 Chemische Salzzusammensetzung

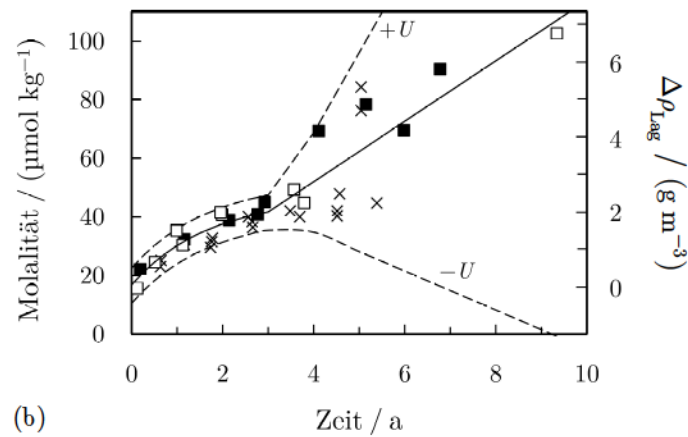
Hintergrund. Standardmeerwasser wird in Borosilikatglasgefäßen ausgeliefert. Bekannte Handelsnamen für Borosilikatglas sind Duran (Schott AG, 2014) und Pyrex (Corning Inc., 2014). Borosilikatglas wie Duran oder Pyrex besteht nach Gewicht aus $\approx 80\%$ SiO₂, $\approx 10\%$ B₂O₃ und weiteren Metalloxiden und besitzt die umfassendste chemische Beständigkeit aller bekannten Werkstoffe. Gegen wässrige Lösungen besteht jedoch keine vollständige Beständigkeit, da Glasmaterial herausgelöst werden kann, das in wässrigen Lösungen dissoziiert. Die Borosilikatglasbeständigkeit kann aufgrund verschiedener Wirkmechanismen mit fließenden Übergängen unterteilt werden in: Säure- (pH < 7) und Laugenbeständigkeit (pH > 7) sowie hydrolytische Beständigkeit (pH \approx 7). Allgemein gilt, dass die Herauslösung umso höher ist, je weiter der pH von 7 entfernt ist, und dass eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur besteht.

Standardmeerwasser mit 5 ‰ bis 35 ‰ besitzt einen pH zwischen 7,5 und 8,1. Reines Wasser im Äquilibrium mit einer Atmosphäre der Kohlendioxidkonzentration von 0,040 ‰ weist dagegen einen pH von nur 5,6 auf. Der pH luftfreien reinen Wassers beläuft sich auf 7. Luftgesättigtes ist daher aggressiver als luftfreies Wasser. Der pH kann sich durch die Herauslösung von Glasmaterial prinzipiell ändern, da bei der Dissoziation neue Ionen gebildet werden. Siliziumdioxid dissoziiert in luftfreiem Wasser nur zu Monokieselsäure H₄SiO₄. In Laugen (wie Standardmeerwasser) zerfällt die Monokieselsäure in geringem Maß in SiO(OH)₃⁻ und daraus in noch geringerem Maß in SiO₂(OH)₂²⁻ (Duscher, 2010).

Dichteänderung. Die Dichteänderung des Standardmeerwassers resultierte aus der Summe aller herausgelösten Glasbestandteile. Grambow (1985) fand heraus, dass die Bestandteile des frischen Silikatglases (60 % bis 70 % SiO₂) bei einem hydrolytischen Angriff proportional zu ihrem Massenanteil am Glas herausgelöst werden. Die 250 mL-Borosilikatglasgefäße, in denen das Standardmeerwasser ausgeliefert wurde, wurden zuvor lediglich mit Reinstwasser gespült und waren sonst neu. Daher konnte aus dem Wissen über einen herausgelösten Bestandteil, vorzugsweise Siliziumdioxid, auf die Summe aller geschlossen werden.



(a)



(b)

Abb. 4.3. Siliziummolalität des Standardmeerwassers während der Lagerung. *a.* Messungen an Standardmeerwasser der Serien P37 bis P75 von Poisson *et al.* (1978). Das Standardmeerwasser wurde in Silikatglasampullen gelagert. Die Molalität steigt zunächst reproduzierbar und ab drei bis vier Jahren nichtreproduzierbar. *b.* Messungen an Standardmeerwasser der Serien P144 bis P152 von (×) Higgs (2012), (■) Uchida *et al.* (2011) und (□) Uchida *et al.* (2013). Dieses Standardmeerwasser wurde in Borosilikatglasgefäßen gelagert. Die Siliziummolalität des Standardmeerwassers vor der Abfüllung ist seit 1962 ähnlich. Die nichtreproduzierbaren Molalitäten sind etwa halb so groß. $\Delta\rho_{\text{Lag}}$ – Dichteänderung während der Lagerung und U – Unsicherheit.

Die Siliziummolalität des Standardmeerwassers, das zwischen 1962 und 1975 in Kalk-Natronglasgefäßen (Culkin & Ridout, 1997) und zwischen 2003 und 2010 in Borosilikatglasgefäßen (Bacon *et al.*, 2007) gelagert worden war, wurde von Poisson *et al.* (1978), Higgs (2012) und Uchida *et al.* (2011, 2013) gemessen. Die Siliziummolalität stieg mit der Dauer der Lagerung, was auf die Herauslösung und Dissoziation der Glasbestandteile zurückzuführen war. Der Anstieg war jeweils bis zu einem Zeitraum von nur drei Jahren reproduzierbar. Die Siliziummolalität konnte für eine Lagerung über mehr als drei Jahre ohne Messungen nicht sicher vorhergesagt werden, weshalb für Standardmeerwasser eine Haltbarkeit von drei Jahren angegeben wird (\rightarrow Abb. 4.3a).

Für die reproduzierbare Dauer der Lagerung $t \leq 3$ a entwickelte Grambow (1985) eine sogenannte Ratengleichung, die die Konzentrationsverläufe der dissoziierten Glasbestandteile in wässrigen Lösungen beschrieb. Aus der Ratengleichung wurde eine Gleichung zur Beschreibung der Siliziummolalität $b(t)$ hergeleitet (\rightarrow Anh. 3.1). Für die nicht reproduzierbare Dauer der Lagerung $t > 3$ a wurde von Uchida *et al.* (2011) ein linearer Approximationsansatz für die Molalität vorgeschlagen. Die Kombination beider Ansätze ergibt:

$$b(t) = \begin{cases} b_{\text{Sät}} + (b_0 - b_{\text{Sät}}) \cdot e^{-\left(\frac{K_b \cdot t}{b_{\text{Sät}}}\right)} & \text{für } t \leq 3 \text{ a,} \\ b(3 \text{ a}) + \frac{\Delta b}{\Delta t} \cdot (t - 3 \text{ a}) & \text{für } t > 3 \text{ a} \end{cases}, \quad (4.7)$$

wobei b_0 und $b_{\text{Sät}}$ die Anfangs- und Sättigungsmolalitäten, $K_b \approx \text{konst.}$ ein Reaktionsparameter, $b(3 \text{ a})$ die Molalität nach drei Jahren und $\Delta b/\Delta t$ die jährliche Molalitätsänderung ab drei Jahren waren. Die Parameter wurden an die Molalitäten des Standardmeerwassers der Serien P144 bis P152 angepasst (\rightarrow Tab. 4.2 oben). Die nicht reproduzierbaren Molalitäten vergrößerten die Unsicherheit erheblich (\rightarrow Abb. 4.3b).

$K_b = (K_c \cdot w_{\text{SiO}_2}) / (M_{\text{SiO}_2} \cdot m(t))$, wobei w_{SiO_2} und M_{SiO_2} der Siliziumdioxidmassenanteil (am Glas) und die -molmasse, $m(t)$ die Standardmeerwassermasse und K_c ein Reaktionsparameter sind. Die Dichteänderung $\Delta\rho_{\text{Lag}}$ ist für die Annahme konstanten Volumens:

$$\Delta\rho_{\text{Lag}}(t) \approx \rho_0 \cdot \frac{M_{\text{SiO}_2}}{w_{\text{SiO}_2}} \cdot (b(t) - b_0), \quad (4.8)$$

wobei ρ_0 die Anfangsdichte ist (\rightarrow Tab. 4.2 unten). Während einer vierjährigen Lagerung steigt die Standardmeerwasserdichte um $2,6 \text{ g m}^{-3}$ mit einer Unsicherheit von $1,7 \text{ g m}^{-3}$ (\rightarrow Abb. 4.3b).

Tab. 4.2. Siliziummolalität und Dichteänderung des Standardmeerwassers.

Größe	Einheit	Wert	Unsicherheit
b_0	$\mu\text{mol kg}^{-1}$	16,5	3,3
$b_{\text{Sät}}$	$\mu\text{mol kg}^{-1}$	46,4	–
K_b	$\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ a}^{-1}$	27,74	–
$b(3 \text{ a})$	$\mu\text{mol kg}^{-1}$	41,4	6
$\Delta b/\Delta t$	$\mu\text{mol kg}^{-1} \text{ a}^{-1}$	10,35	–
$b(t)$	$\mu\text{mol kg}^{-1}$	–	6 für $t \leq 3 \text{ a}$ $6 + 17 \cdot t/\text{a}$ für $t > 3 \text{ a}$
ρ_0	kg m^{-3}	1025	–
M_{SiO_2}	kg kmol^{-3}	60	–
w_{SiO_2}	%	80	5
$\Delta\rho_{\text{Lag}}(t)$	g m^{-3}	–	0,4 für $t \leq 3 \text{ a}$ $0,4 + 1,3 \cdot t/\text{a}$ für $t > 3 \text{ a}$

Dichtekorrektur. Das Standardmeerwasser der Substitutionsdichtemessungen lagerte drei bis vier Jahre. Da die Unsicherheit von $1,7 \text{ g m}^{-3}$ die Unsicherheit in der Substitutionsdichte signifikant vergrößert hätte, wurde die Siliziummolalität unbenutzten Standardmeerwassers mit 5 ‰ bis 30 ‰ kurz nach den letzten Dichtemessungen bestimmt. Dazu wurde am Alfred-Wegener-Institut Bremerhaven (AWI) ein Spektrofotometer (Evolution III, Alliance Instruments GmbH, Salzburg, Österreich) nach der Methode von Grasshoff *et al.* (1999) verwendet. Das Fotometer wurde vor, zwischen und nach den Messungen an Standardmeerwasser mit Siliziumstandards (Millipore Certipur, Merck KGaA, Darmstadt) kalibriert.

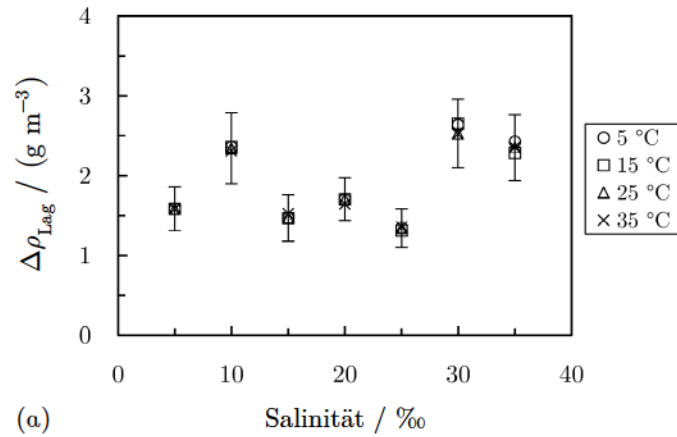
Die Standards wiesen eine Salinität von 36 ‰ und Siliziumkonzentrationen von $7 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ und $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ auf. Die Siliziumkonzentrationen wurden in Molalitäten umgerechnet. Die Siliziummolalitäten des Standardmeerwassers mit $S = 10 \text{ } \text{‰}$, $30 \text{ } \text{‰}$ und $35 \text{ } \text{‰}$ waren größer, da dieses schon ein halbes Jahr länger in den Glasgefäßen gelagert worden war. Die Reproduzierbarkeit einer Messung mit den beschriebenen Kalibrierlösungen und Methoden betrug 3 % (Ludwiczowski K-U, AWI, persönliche Korrespondenz, 2015). Da die Herauslösung der Glasbestandteile für eine Lagerung über mehr als drei Jahre nicht reproduzierbar war, konnte die Differenz zwischen zwei Messungen, beispielsweise für $S = 10 \text{ } \text{‰}$, größer sein als die 3 % (\rightarrow Tab. 4.3).

Die Messunsicherheit der Spektrofotometrie war von der Differenz zwischen den Salinitäten des Standardmeerwassers und der Kalibrierlösung abhängig, weshalb ein geräteabhängiger Korrekturfaktor empfohlen wurde (Grasshoff *et al.*, 1999). Der Korrekturfaktor war durch Messungen an Kalibrierlösungen zu bestimmen. Die Kalibrierkorrektur stieg theoretisch linear mit der Differenz zwischen den Salinitäten des Standardmeerwassers und der Kalibrierlösung. Für Messungen an Standardmeerwasser mit $S \geq 30 \text{ } \text{‰}$ betrug die Korrektur unter 3 %. Nahm man die Korrektur mit 3 % für eine Salinitätsdifferenz von $\Delta S = 6 \text{ } \text{‰}$ an, betrug diese 10 % für $S = 15 \text{ } \text{‰}$ und 16 % für $S = 5 \text{ } \text{‰}$. Das wurde bei der Abschätzung der Messunsicherheit in der Siliziummolalität für $S < 20 \text{ } \text{‰}$ beachtet.

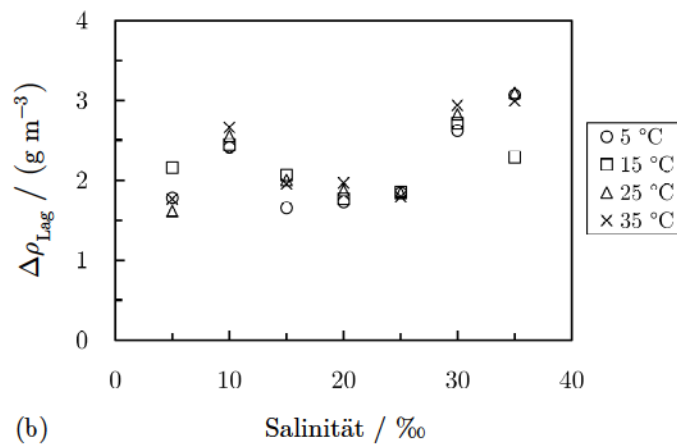
Tab. 4.3. Siliziummolalität des verdünnten Standardmeerwassers.

Gefäß	Salinität ‰	Zeit a	Silizium $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Unsicherheit $\mu\text{mol kg}^{-1}$	Serie
1	5	4,1	36,1	5,4	P154
1	10	4,7	43,2	7,2	P153
2	10	4,7	48,5	7,2	P153
1	15	4,1	37,9	5,6	P154
1	20	4,1	41,4	4,0	P154
2	20	4,1	39,5	4,0	P154
1	25	4,1	39,7	4,0	P154
1	30	4,7	57,6	6,0	P153
2	30	4,7	59,9	6,0	P153
–	35	4,7	61,3 ^a	6,2 ^a	P153

^a Schätzung basiert auf den Siliziummolalitäten des Standardmeerwassers mit 10 ‰ und 30 ‰.



(a)



(b)

Abb. 4.4. Dichtekorrektur $-\Delta\rho_{\text{Lag}}$ bzw. Dichteänderung $\Delta\rho_{\text{Lag}}$ des Standardmeerwassers durch Dissoziation des Glasmaterials während der Lagerung. *a. Standardmeerwasser der Dichtemessungen bei Atmosphärendruck.* Die Dichteänderungen für $S = 10$ ‰, 30 ‰ und 35 ‰ sind größer, da dieses Standardmeerwasser bereits ein halbes Jahr länger lagerte. Die Balken zeigen exemplarisch die Unsicherheit für 25 °C. *b. Standardmeerwasser der Dichtemessungen bei Hochdruck.* Die Dichteänderungen sind größer und streuen stärker, da die Messungen für Hochdruck mehr Zeit beanspruchten.

Eine lineare Näherung der Siliziummolalität $b(t)$ wurde für jede Salinität entwickelt:

$$b(t) \approx b_0 + \frac{b_1 - b_0}{t_1} \cdot t, \quad (4.9)$$

wobei $b_0 = b_0(35 \text{ ‰}) \cdot S/35 \text{ ‰}$ die Anfangsmolalität, b_1 die gemessene Molalität und t_1 die Dauer der Lagerung waren. Die Siliziummolalität wurde auf die Dauer der Lagerung jeder Substitutionsdichtemessung rückgerechnet, um daraus die Dichteänderung zu erhalten und zu korrigieren. Konservative Unsicherheiten in w_{SiO_2} und b_0 , die Messunsicherheit in b_1 und eine Unsicherheit in t_1 von 30 Tagen wurden zur Schätzung der Unsicherheit in der Dichteänderung angenommen. Die Dichtekorrektur betrug zwischen -3 g m^{-3} und -1 g m^{-3} mit Unsicherheiten von bis zu $0,6 \text{ g m}^{-3}$. Die Korrektur vergrößerte die Unsicherheit in der Substitutionsdichte für Atmosphärendruck um bis zu $\approx 10 \text{ ‰}$ (\rightarrow Abb. 4.4).

4.3.3 Luftsättigung

Das Standardmeerwasser wurde während der Substitutionsdichtemessungen unter Luftabschluss temperiert, wodurch sich die Luftsättigung änderte. Bisher wurde noch nicht genau untersucht, wie sich die Luftsättigung auf die Standardmeerwasserdichte auswirkt. Um die Standardmeerwasserdichte für eine einheitliche Luftsättigung angeben zu können, wurde die Dichteänderung in Abhängigkeit von der Sättigung mit Stickstoff, Sauerstoff, Argon und Kohlendioxid theoretisch untersucht und eine Dichtekorrektur entwickelt.

Die einheitliche Luftsättigung stellt sich bei Standardmeerwasser ein, das im Äquilibrium mit wassergesättigter Luft ist, die trocken eine konstante Referenzzusammensetzung aufweist. Die Kohlendioxidkonzentration in der Erdatmosphäre steigt um $\approx 0,002 \text{ ‰}$ pro Dekade und betrug 2015 durchschnittlich $0,040 \text{ ‰}$ (Keeling & Keeling, 2017).

4.3.3.1 Stickstoff, Sauerstoff und Argon

Hintergrund. Stickstoff, Sauerstoff und Argon existieren gelöst in Meerwasser als freie N_2 - und O_2 -Moleküle sowie als freie Ar-Atome. Die Löslichkeiten werden durch das Henry-Gesetz beschrieben. Das Naturmeerwasser, aus dem Standardmeerwasser aufbereitet wird, ist bei der Aufbereitung für 30 Tage offen zur Atmosphäre. Während dieser Zeit äquilibriert das Meerwasser auf eine N_2 -, O_2 - und Ar-Sättigung von jeweils 100 ‰ bei grob 20 °C . Nach der Abfüllung in die 250 mL -Borosilikatglasgefäße verbleiben $\approx 25 \text{ mL}$ Luft, damit sich bei anderen Temperaturen, als der der Abfüllung, Sättigungen einstellen und sich das Standardmeerwasser ausdehnen kann. Bei einer Sättigung von 0 ‰ auf 100 ‰ würden 2 mL Luft absorbiert werden.

Tab. 4.4. Referenzzusammensetzung der Atmosphäre für die Luftsättigung.

Gas	Menge %
N_2	78,103
O_2	20,940
Ar	0,917
(CO_2)	$(0,040)$

Die Referenzluftfeuchte ist 100 ‰ .

Der Referenzluftdruck ist $0,101\,325 \text{ MPa}$.

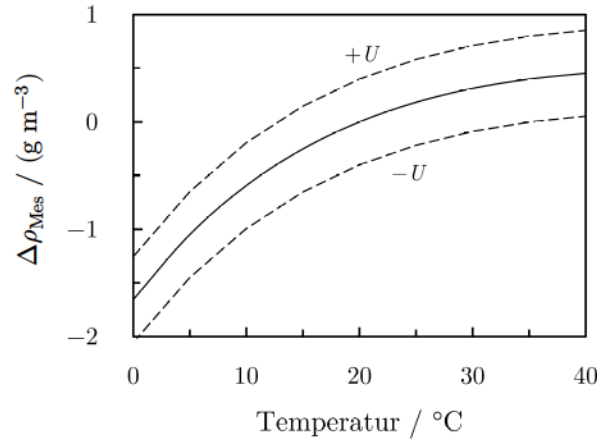


Abb. 4.5. Dichtekorrektur $\Delta\rho_{\text{Mes}}$ bzw. Dichteänderung $-\Delta\rho_{\text{Mes}}$ aufgrund der Unter- bzw. Übersättigung mit gelöstem N_2 , O_2 und Ar während der Messung. Da das Standardmeerwasser bei 20 °C luftgesättigt war, ist es in Messungen bei kleineren Temperaturen unter-sättigt und könnte mehr Gas aufnehmen. In Messungen über 20 °C ist hingegen zu viel Gas gelöst. U – Unsicherheit in $\Delta\rho_{\text{Mes}}$.

Das Standardmeerwasser der Substitutionsdichtemessungen wurde bei ≈ 20 °C im Dunkeln gelagert und direkt aus den Glasgefäßen in das Biegeschwingerdensimeter gepumpt. Da das Standardmeerwasser im Densimeter unter Luftabschluss temperiert wurde, war es in Messungen bei unter 20 °C luftuntersättigt und bei über 20 °C luftübersättigt.

Dichteänderung. Die Dichteänderung des Standardmeerwassers für eine Sättigung von 0 % auf 100 % wurde aus einer Rechnung analog der für Wasser von Harvey *et al.* (2005) erhalten. Insbesondere wurde untersucht, wie sich die salinitätsabhängigen Gaslöslichkeiten in Standardmeerwasser (Garcia & Gordon, 1992, Hamme & Emmerson, 2004) gegenüber denen in Wasser auswirken. Die Molvolumen der gelösten Gase wurden als gleich angenommen. Die Dichteänderungen unterschieden sich für Salinitäten bis 40 ‰ und Temperaturen bis 40 °C um weniger als $0,1 \text{ g m}^{-3}$. Für die Dichteänderungen des Standardmeerwassers und Wassers galt daher:

$$\Delta\rho_{\text{L}} \approx \Delta\rho_{\text{L}}^{\text{H}_2\text{O}}. \quad (4.10)$$

Dichtekorrektur. Da das Standardmeerwasser der Substitutionsdichtemessungen bei 20 °C luftgesättigt war, war die Dichtekorrektur auf eine Luftsättigung von 100 % kleiner als auf 0 %. Die Luftsättigung wurde durch die Referenzzusammensetzung festgelegt. Da sich hauptsächlich Stickstoff löste, genügte es, die Dichtekorrektur für das Standardmeerwasser $\Delta\rho_{\text{Mes}}$ anhand der gelösten Stickstoffmenge relativ zur maximalen Dichteänderung aufzustellen:

$$\Delta\rho_{\text{Mes}} = \left(1 - \frac{n_{\text{N}_2}^{\text{H}_2\text{O}}(100 \%, 20 \text{ °C})}{n_{\text{N}_2}^{\text{H}_2\text{O}}(100 \%, T)} \right) \cdot \Delta\rho_{\text{L}}^{\text{H}_2\text{O}}(100 \%, T), \quad (4.11)$$

wobei $n_{\text{N}_2}^{\text{H}_2\text{O}}(100 \%, 20 \text{ °C})$ und $n_{\text{N}_2}^{\text{H}_2\text{O}}(100 \%, T)$ die gelösten Stickstoffmengen für 20 °C und die Messtemperatur sowie $\Delta\rho_{\text{L}}^{\text{H}_2\text{O}}(100 \%, T)$ die maximale Dichteänderung sind. Da bei kleinen Temperaturen mehr Gas gelöst wird, ist die Dichtekorrektur für unter 20 °C nominell größer als für über 20 °C (\rightarrow Abb. 4.5).

4.3.3.2 Kohlendioxid

Hintergrund. Kohlenstoff existiert gelöst in Meerwasser hauptsächlich in drei verschiedenen Formen: als freies Molekül CO_2 , als Hydrogenkarbonation HCO_3^- und als Karbonation CO_3^{2-} . Die Summe der Molalitäten b_{CO_2} wird als gelöster anorganischer Kohlenstoff bezeichnet (Zeebe & Wolf-Gladrow, 2001):

$$b_{\text{CO}_2} = b_{\text{CO}_2} + b_{\text{HCO}_3^-} + b_{\text{CO}_3^{2-}}. \quad (4.12)$$

Kohlendioxid wird aus der Atmosphäre aufgenommen oder an diese abgegeben, was für das Äquilibrium durch das Henry-Gesetz beschrieben wird. Die Konzentration des gelösten CO_2 ist demzufolge proportional zum Partialdruck des CO_2 in der Atmosphäre. Das gelöste CO_2 wird in HCO_3^- und CO_3^{2-} umgewandelt und umgekehrt.

Die Modellatmosphäre war durch den konstanten Referenzluftdruck gekennzeichnet. Da der Wasserdampf- bzw. Wasserpartialdruck temperaturabhängig war, wären die anderen Partialdrücke so anzupassen gewesen, dass stets der Referenzluftdruck erhalten blieb. Eine höhere Temperatur hätte kleinere Partialdrücke verlangt. Der gelöste anorganische Kohlenstoff wäre infolgedessen mitanzupassen gewesen.

Dichteänderung. Bradshaw (1973) untersuchte experimentell die individuelle Dichteänderung des Standardmeerwassers durch b_{CO_2} , $b_{\text{HCO}_3^-}$ und $b_{\text{CO}_3^{2-}}$; Ohsumi *et al.* (1992) sowie Song *et al.* (2005) die summarische Dichteänderung durch b_{CO_2} . Da die summarischen Dichteänderungen um $\pm 10\%$ streuten und inkonsistent waren, wurde die Unsicherheit des Mittels $\overline{\Delta\rho/\Delta b_{\text{CO}_2}} = 0,012 \text{ (g m}^{-3}\text{)/}(\mu\text{mol kg}^{-1}\text{)}$ auf 20% geschätzt (\rightarrow Tab. 4.5).

Standardmeerwasser im Äquilibrium mit der wassergesättigten Referenzatmosphäre weist $b_{\text{CO}_2} \approx 2190 \mu\text{mol kg}^{-1}$ bei 0°C , $\approx 2050 \mu\text{mol kg}^{-1}$ bei 20°C und $\approx 1870 \mu\text{mol kg}^{-1}$ bei 40°C auf (\rightarrow Anh. 3.1). Das wären Dichteänderungen von $+1,7 \text{ g m}^{-3}$ für eine Temperaturänderung von 20°C auf 0°C und $-2,2 \text{ g m}^{-3}$ von 20°C auf 40°C . Entfernte man den gesamten gelösten Kohlenstoff aus dem Standardmeerwasser, verkleinerte sich die Dichte um $\approx 30 \text{ g m}^{-3}$.

Dichtekorrektur. Da das Standardmeerwasser während der Produktion für mehrere Wochen bei $\approx 20^\circ\text{C}$ mit einer wassergesättigten Atmosphäre äquilibrierte und bis zu den Dichtemessungen bei ähnlicher Temperatur lagerte, blieb der gesamte gelöste Kohlenstoff erhalten. Die Substitutionsdichten wurden letztendlich nicht korrigiert, da nur die obigen, miteinander nicht konsistenten Messungen vorlagen.

Tab. 4.5. Messungen der Meerwasserdichteänderung durch gelösten Kohlenstoff.

Autoren	S ‰	T °C	p MPa	$\Delta\rho/\Delta b_{\text{CO}_2}$ (g m^{-3})/($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	Methode
Bradshaw (1973)	35	23	0,1	0,0110	Dilatometrie
Ohsumi <i>et al.</i> (1992)	0	3	34	0,0128	Biegeschwinger
Song <i>et al.</i> (2005)	35	3–10	4–12	0,0120	Mach-Zehnder-Interferometrie

Der gelöste anorganische Kohlenstoff b_{CO_2} und die Gesamtalkalinität b_{GA} des Standardmeerwassers wurden angenähert durch:

$$\frac{b_{\text{CO}_2}}{b_{\text{CO}_2}(35 \text{ ‰}, 20 \text{ °C})} \approx -9,124 \times 10^{-5} \cdot \left(\frac{S}{\text{‰}}\right)^2 + 2,6426 \times 10^{-2} \cdot \left(\frac{S}{\text{‰}}\right) + 6,88 \times 10^{-3}, \quad (4.13)$$

$$\frac{b_{\text{GA}}}{b_{\text{GA}}(35 \text{ ‰})} \approx 2,8571 \times 10^{-2} \cdot \frac{S}{\text{‰}}, \quad (4.14)$$

wobei $b_{\text{CO}_2}(35 \text{ ‰}, 20 \text{ °C}) = 2050 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$ und $b_{\text{GA}}(35 \text{ ‰}) = 2300 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$ waren.

Die Standardmeerwasserdichte für eine einheitliche Wasserisotopen- und Salzzusammensetzung sowie Luftsättigung, ρ , folgte aus der Substitutionsdichte ρ_{Subs} mit:

$$\rho = \rho_{\text{Subs}} + (-\Delta\rho_{\text{Prod}} + \Delta\rho_{\text{Iso}}) + (-\Delta\rho_{\text{Lag}}) + (\Delta\rho_{\text{Mes}}). \quad (4.15)$$

Die Standardmeerwasserdichte ist nicht gesondert aufgeführt, kann aber mit der Substitutionsdichte und den Dichtekorrekturen errechnet werden (\rightarrow Anh. 3.2).

4.4 Fazit

Das Standardmeerwasser mit 2 ‰ besaß eine relativ große Messunsicherheit in der Salinität. Das Standardmeerwasser mit 40 ‰ und 42 ‰ war mutmaßlich durch Verdunstung bei der Herstellung verfälscht worden. Lediglich das Standardmeerwasser mit 5 ‰ bis 35 ‰ wurde daher zur Entwicklung der Dichtezustandsgleichung verwendet. Die Substitutionsdichte wurde bei 1 °C bis 35 °C und Atmosphärendruck bis 65 MPa gemessen.

Wasserisotopen in Standardmeerwasser wurden durch Verdünnung mit Reinstwasser bei der Herstellung abgereichert. Die Salzzusammensetzung änderte sich während der Lagerung (bei 20 °C), da Borosilikatglas dissoziierte. Die relative Luftsättigung änderte sich in Messungen bei $\neq 20 \text{ °C}$, da die Substitutionsdichte unter Luftabschluss gemessen wurde. Da sich die Dichteänderungen zusammen auf bis zu 5 g m^{-3} beliefen, wurden die Substitutionsdichten auf die Wasserisotopenzusammensetzung des VSMOW, die Salzzusammensetzung des Standardmeerwassers vor der Lagerung und 100 % Luftsättigung korrigiert.

Unter Luftsättigung wurde die Sättigung mit Stickstoff, Sauerstoff und Argon verstanden. Kohlendioxid kommt in Meerwasser zwar ebenfalls als freies Molekül vor, doch bildet großteils Karbonationen und trägt mithin zur Salzzusammensetzung bei. Die Messungen der Dichteänderung durch Kohlendioxid sind inkonsistent und sollten wiederholt werden.

Nicht gezeigt wurden Substitutionsdichtemessungen an Standardmeerwasser mit 35 ‰ der Serien P153 bis P159, die von März 2011 bis Oktober 2015 hergestellt worden waren. Die Standardmeerwasserdichten stimmten innerhalb der Unsicherheiten in den Differenzen überein. Diese Unsicherheiten betragen 3 g m^{-3} und enthielten neben den Messunsicherheiten in Dichte und Salinität auch die Unsicherheit in der Dichtekorrektur auf eine einheitliche Salzzusammensetzung. Die Zusammensetzung des Naturmeerwassers war demzufolge über einen Zeitraum von mindestens 4,5 Jahren stabil.

Diese Seite wurde absichtlich leer gelassen.

5 Entwicklung der Dichtezustandsgleichung

Die Standardmeerwasserdichte wurde für eine einheitliche Wasserisotopen- und Salzzusammensetzung sowie Luftsättigung mit kleinster Unsicherheit bestimmt. In diesem Kapitel wird zunächst das physikalische Modell vorgestellt, auf dem die allgemeine Form der Dichtezustandsgleichung basiert. Die spezielle Form wird getrennt nach der Dichte für Atmosphären- und Hochdruck ausgearbeitet. Die Dichtezustandsgleichung wird mit einer neuartigen Methode verifiziert, die Korrelationen der Residuen einbezieht.

5.1 Physikalisches Modell

Die Dichte luftgesättigten Standardmeerwassers wird ausgehend von luftfreiem Wasser modelliert. „Standardsalz“ wird vollständig in luftfreiem Wasser gelöst, wodurch die Dichte um $\Delta\rho_0$ ansteigt. Der Salzgehalt ist indirekt durch die praktische Salinität gegeben. Das luftfreie Standardmeerwasser absorbiert zudem Luft aus einer wassergesättigten Atmosphäre. Die Dichte ändert sich dadurch um $\Delta\rho_L$. Die Dichte luftgesättigten Standardmeerwassers ist somit:

$$\rho = \rho_0^{\text{H}_2\text{O}} + \Delta\rho_0 + \Delta\rho_L, \quad (5.1)$$

wobei $\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}$ die Dichte luftfreien Wassers mit der Isotopenzusammensetzung des VSMOW ist. $\Delta\rho_0 + \Delta\rho_L$ kann auch als relative Standardmeerwasserdichte $\Delta\rho$ zusammengefasst werden.

Gibt man das Standardsalz beim Atmosphärendruck p_0 hinzu, ändert sich die Wasserdichte um $\Delta\rho_0(p_0)$. Für den größeren Druck p ist die Dichteänderung $\Delta\rho_0(p)$. Ist $\Delta\Delta\rho_0$ die Differenz zwischen beiden Änderungen, dann ist die Dichteänderung durch Salzzugabe beim Druck p :

$$\Delta\rho_0(p) = \Delta\rho_0(p_0) + \Delta\Delta\rho_0(p). \quad (5.2)$$

Die Dichteänderung durch gelöste Luft wird simplifiziert, indem nachfolgende physikalische Abhängigkeiten vernachlässigt werden:

Luft kann bei unterschiedlichen Drücken absorbiert werden. Die Dichteänderung ist nach dem Henry-Gesetz näherungsweise proportional zum Luftdruck. Der Luftdruck schwankt an der Meeresoberfläche im Allgemeinen um nicht mehr als -10% bis $+5\%$ um $p_0 = 0,101\,325\text{ MPa}$. Die Standardmeerwasserdichte schwankt dadurch zwischen $-0,5\text{ g m}^{-3}$ und $+0,3\text{ g m}^{-3}$ für 0 °C .

Die gelöste Luft ist kompressibel. Die Dichten des gelösten Stickstoffs, Sauerstoffs und Argons belaufen sich auf $\approx 825\text{ kg m}^{-3}$, 1035 kg m^{-3} und 1270 kg m^{-3} . Die gelösten Gase ähneln in den thermodynamischen Eigenschaften eher Flüssigkeiten. Die Kompressibilitäten sind demnach ähnlich klein und wegen der geringen Konzentrationen unbedeutend.

Die Gaslöslichkeiten sind von der Salinität abhängig. Für Salinitäten kleiner als 40 ‰ wurde bereits gezeigt, dass das in der Dichte nicht mehr als $\pm 0,1\text{ g m}^{-3}$ ausmacht. Die Dichteänderung durch gelöste Luft ist daher:

$$\Delta\rho_L = \Delta\rho_L^{\text{H}_2\text{O}}(T). \quad (5.3)$$

5.2 Atmosphärendruckdichte

5.2.1 Datenaufbereitung

Datenzerlegung. Eine absolute Standardmeerwasserdichte wurde mit der Wasserdichte $\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}$ in die relative Standardmeerwasserdichte $\Delta\rho$ zerlegt. Die Unsicherheit in der Wasserdichte wurde herausgerechnet, sodass die Unsicherheit in $\Delta\rho$ bis zu 20 % kleiner war als die in ρ (\rightarrow Anh. 4.2).

Eine relative Standardmeerwasserdichte wurde mit der Dichteänderung durch gelöste Luft $\Delta\rho_{\text{L}}$ in die Dichteänderung durch gelöstes Salz $\Delta\rho_0$ zerlegt. Die Dichteänderung durch Luft war:

$$\frac{\Delta\rho_{\text{L}}}{\text{g m}^{-3}} = 0,103 - 2,371 \times 10^5 \cdot \tau^{-2,5} + 1,82 \times 10^{-7} \cdot \tau^3, \quad (5.4)$$

wobei $\tau = (T/^\circ\text{C} + 75)$ ist. Da die Gleichung dadurch ein Bestandteil der Dichtezustandsgleichung ist, wird sie an dieser Stelle wiederholt. Die Unsicherheit in $\Delta\rho_{\text{L}}$ ist zur Vorhersage der Dichte luftfreien Standardmeerwassers miteinzubeziehen; zur Vorhersage der Dichte luftgesättigten Standardmeerwassers jedoch nicht. Luftfrei bedeutet hier frei von Stickstoff, Sauerstoff und Argon, aber nicht frei von Kohlendioxid.

Die Unsicherheiten in der Salinität U^S und in der relativen Dichte $U^{\Delta\rho}$ wurden anhand der Gleichungen für die Unsicherheitsfortpflanzung und effektiven Freiheitsgrade kombiniert:

$$u = \sqrt{(u_S^{\Delta\rho})^2 + (u^{\Delta\rho})^2}, \quad (5.5)$$

$$\nu_{\text{Eff}} = \frac{u^4}{(u_S^{\Delta\rho})^2/\nu^S + (u^{\Delta\rho})^2/\nu^{\Delta\rho}}, \quad (5.6)$$

wobei der Unsicherheitsbeitrag der Salinität durch $u_S^{\Delta\rho} \approx \partial\rho/\partial S \cdot u^S$ bestimmt wurde. Die relativen Standardmeerwasserdichten $\Delta\rho_0$ wurden zur Menge mit 49 Datenpunkten zusammengefasst:

$$\left\{ \begin{array}{l} \{5 \text{ ‰}, 5 \text{ °C}, \{\Delta\rho_{0,1}(p_0), u_1, \nu_{\text{Eff},1}\}\}, \\ \dots, \\ \{35 \text{ ‰}, 35 \text{ °C}, \{\Delta\rho_{0,49}(p_0), u_{49}, \nu_{\text{Eff},49}\}\} \end{array} \right\}. \quad (5.7)$$

Datenerweiterung. Die Standardmeerwasserdichten umfassen 5 ‰ bis 35 ‰ und 5 °C bis 35 °C. In den Ozeanen kommen größere Salinitäten und kleinere Temperaturen vor. Um die Standardmeerwasserdichte auch dafür vorhersagen zu können, wurde die Menge der Datenpunkte erweitert.

Die Salinitäten und Temperaturen, bei denen die Dichte gemessen wurde, bildeten ein äquidistantes Gitter mit Isohalinen und Isothermen. Für die Isohalinen und Isothermen wurden Gleichungen gesucht, die die Standardmeerwasserdichte erwartungstreu extrapolierten. Mit diesen empirischen Gleichungen wurden Standardmeerwasserdichten außerhalb des Messbereichs erzeugt. Diese Methode wurde verwendet, da es keine physikalische Gleichung für die Standardmeerwasserdichte gibt. Die Suche nach einer geeigneten Gleichung war mit nur einer abhängigen Variablen aufgrund potenziell weniger Möglichkeiten aussichtsreicher (\rightarrow Abb. 5.1).

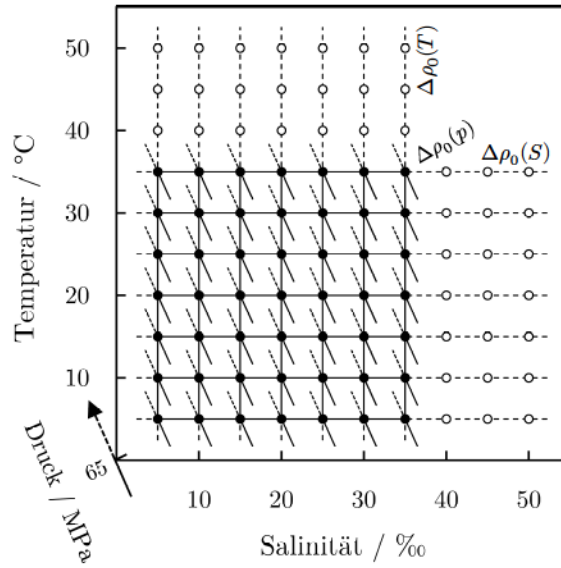


Abb. 5.1. Datenerweiterung für die Dichtezustandsgleichung $\Delta\rho_0$. Die Salinitäten und Temperaturen, für die die Dichte gemessen wurde, bilden äquidistante Gitterpunkte (•). Die durchgezogenen Linien zeigen die Isothermen $\Delta\rho_0(S)$ und Isosalinen $\Delta\rho_0(T)$. Die gestrichelten Linien zeigen deren Verlängerungen mit extrapolierten Gitterpunkten (○). „Isothermen-Isosalinen“ werden durch $\Delta\rho_0(p)$ angedeutet.

Für die Isothermen wurde keine erwartungstreue Gleichung mit der Salinität S als abhängige Variable, $\Delta\rho_0(S)$, gefunden. Deshalb wurde stattdessen eine Gleichung mit dem Leitfähigkeitsverhältnis R als abhängige Variable, $\Delta\rho_0(R)$, gesucht. Der Leitwert wurde mit der PSS-78 invers ausgerechnet, wobei die Temperaturen der ITS-90 in IPTS-68 zu konvertieren waren (BIPM-CCT, 1990). Da auch so keine erwartungstreue Gleichung gefunden werden konnte, wurde schließlich eine inverse Gleichung eruiert:

$$R(\Delta\rho_0) = \frac{a_1}{1 + \left(\frac{a_2}{\Delta\rho_0}\right)^{a_3}}. \quad (5.8)$$

Isotherme Standardmeerwasserdichten wurden mit doppelten Residuenstandardabweichungen von $2\sigma = 1,4 \text{ g m}^{-3}$ für 5 °C bis $2,8 \text{ g m}^{-3}$ für 35 °C approximiert.

Für die Isosalinen wurde eine stark modifizierte Gleichung aufgestellt:

$$\frac{\Delta\rho_0(T)}{\text{kg m}^{-3}} = a_1 + a_2 \cdot \tau^{-\frac{1}{2}} + a_3 \cdot \tau \cdot \left(\frac{\text{Ln}[\text{Ln}[\tau]]}{\text{Ln}[\tau]} - 1 \right), \quad (5.9)$$

wobei $\tau = 2,25 \cdot T / 288,15 \text{ K}$ war. Isosaline Standardmeerwasserdichten wurden durchschnittlich mit $2\sigma = 2,2 \text{ g m}^{-3}$ approximiert.

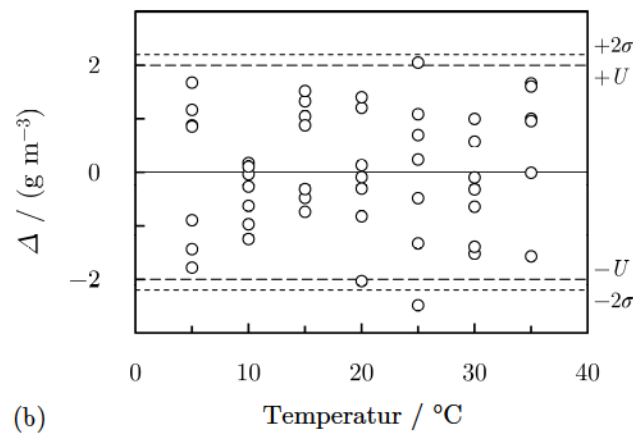
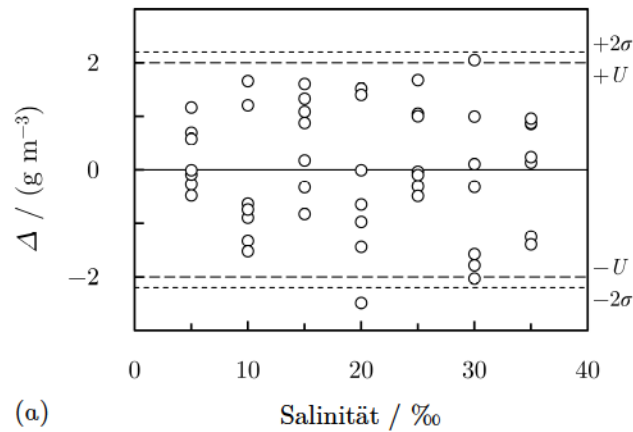


Abb. 5.2. Residuen Δ der Dichtezustandsgleichung $\Delta\rho_0(p_0)$ (gemessen minus prognostiziert). *a.* Darstellung über der Salinität. *b.* Darstellung über der Temperatur. Die Residuen weisen keine systematische Abhängigkeit auf. Die doppelte Residuenstandardabweichung 2σ ist 10 % größer als die Unsicherheit in der Dichtezustandsgleichung U .

Den 49 Messpunkten, $\Delta\rho_0$, wurden $2 \cdot 21$ Extrapolationspunkte, $\Delta\rho_0^*$, hinzugefügt:

$$\left\{ \left\{ \begin{array}{l} \{5 \text{ ‰}, 5 \text{ °C}, \{\Delta\rho_{0,1}, u_1, \nu_{\text{Eff},1}\}\}, \\ \dots, \\ \{35 \text{ ‰}, 35 \text{ °C}, \{\Delta\rho_{0,49}, u_{49}, \nu_{\text{Eff},49}\}\} \end{array} \right\}, \right. \\ \left. \left\{ \begin{array}{l} \{5 \text{ ‰}, 40 \text{ °C}, \{\Delta\rho_{0,50}^*, u_{50}^*, \nu_{\text{Eff},50}^*\}\}, \\ \dots, \\ \{35 \text{ ‰}, 50 \text{ °C}, \{\Delta\rho_{0,70}^*, u_{70}^*, \nu_{\text{Eff},70}^*\}\} \end{array} \right\}, \right. \\ \left. \left\{ \begin{array}{l} \{40 \text{ ‰}, 5 \text{ °C}, \{\Delta\rho_{0,71}^*, u_{71}^*, \nu_{\text{Eff},71}^*\}\}, \\ \dots, \\ \{50 \text{ ‰}, 35 \text{ °C}, \{\Delta\rho_{0,91}^*, u_{91}^*, \nu_{\text{Eff},91}^*\}\} \end{array} \right\} \right\}. \quad (5.10)$$

Die Salinitäten und Temperaturen der Extrapolationspunkte waren äquidistant zu denen der Messpunkte, um eine Über- oder Untergewichtung der Intervalle zu vermeiden. Eine erwartungstreue Extrapolation bis 40 ‰ und 40 °C konnte erst durch eine Datenerweiterung bis 50 ‰ und 50 °C sichergestellt werden.

5.2.2 Koeffizientenanpassung

Die Datenpunkte wurden durch ein empirisches Polynom fünften Grades approximiert. Das Polynom wurde so gewählt, dass $\Delta\rho_0(0 \text{ ‰}) = 0 \text{ kg m}^{-3}$ ergab:

$$\Delta\rho_0(p_0) = \Delta\rho_0^0 \cdot \sigma \cdot \sum_{i=0}^5 \sum_{j=0}^{5-i} a_{i,j} \cdot \tau^i \cdot \sigma^j, \quad (5.11)$$

wobei $a_{i,j}$ anzupassende Koeffizienten, $\Delta\rho_0^0 = 30 \text{ kg m}^{-3}$, $\tau = T/T^0$ die dimensionslose Temperatur mit T in K und $T^0 = 288,15 \text{ K}$ und $\sigma = S/S^0$ die „dimensionslose“ Salinität mit S in ‰ und $S^0 = 35 \text{ ‰}$ waren. $\Delta\rho_0^0$, T^0 und S^0 wurden zur einfacheren Handhabung der Koeffizienten eingeführt und haben keine physikalische Bedeutung.

Der Endwert $m = 5$ wurde gewählt, da 7 Mess- + 3 Extrapolations- = 10 Datenpunkte für die Temperaturabhängigkeit verfügbar waren; zur erwartungstreuen Näherung ist dann maximal die $10/2 = 5$. Ordnung zu verwenden. Der Endwert $n = 5 - i$ ergab sich aus eigenen Erfahrungen. Für beispielsweise $m = 5$ und $n = 5$ war das Polynom zu „flexibel“.

Die Summe der varianzgewichteten Residuenquadrate wurde zur Koeffizientenanpassung minimiert:

$$\text{Min}_{\{a_{0,0}, \dots, a_{5,0}\}} \sum_{k=1}^{49+42} \frac{(f(T_k, S_k, \{a_{0,0}, a_{0,1}, \dots, a_{0,5}, a_{1,0}, a_{1,1}, \dots, a_{1,4}, \dots, a_{5,0}\}) - \Delta\rho_{0,k})^2}{u_k^2}. \quad (5.12)$$

Die Koeffizienten wurden nach der Anpassung auf die signifikanten Stellen reduziert. Die maximale Abweichung belief sich auf weniger als $0,06 \text{ g m}^{-3}$ (\rightarrow Tab. 5.1).

Die doppelte Residuenstandardabweichung 2σ der Dichtezustandsgleichung betrug $2,2 \text{ g m}^{-3}$. Das 2σ eines Polynoms vierten (statt fünften) Grades betrug ohne die Extrapolationspunkte $2,0 \text{ g m}^{-3}$. Zu den Rändern hin stellten sich dann andere Krümmungen ein, sodass die Extrapolation nicht erwartungstreu war. Mit einem Polynom noch geringeren Grades waren die Datenpunkte nicht konsistent zu approximieren (\rightarrow Abb. 5.2).

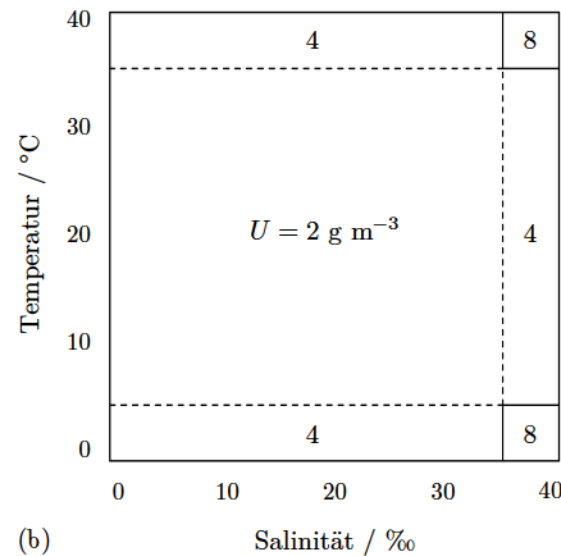
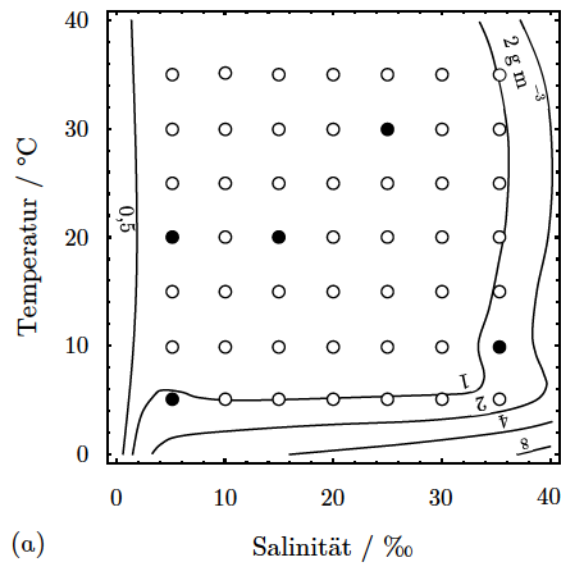


Abb. 5.3. Unsicherheit der Dichtezustandsgleichung $\Delta\rho(p_0)$. *a. Vor Verifizierung.* Die Unsicherheit ist im Messbereich kleiner als 2 g m^{-3} , steigt mit der Salinität und fällt mit der Temperatur. Die größere Unsicherheit für kleine Temperaturen ist dadurch bedingt, dass dort keine Extrapolationspunkte hinzugefügt wurden. Bei $S = 40 \text{ ‰}$ und 0 °C wird die höchste Unsicherheit von 8 g m^{-3} erreicht. Von den 49 Residuen erfüllen nur 44 das Kriterium. *b. Nach Verifizierung.* Die Unsicherheit ist 2 g m^{-3} im Mess- und 4 g m^{-3} bzw. 8 g m^{-3} im Extrapolationsbereich. \circ – Konsistentes und \bullet – inkonsistentes Residuum.

5.2.3 Konsistenz

Die Unsicherheit in der Dichtezustandsgleichung $\Delta\rho(p_0)$ wurde zunächst mit der doppelten Residuenstandardabweichung $2\sigma = 2,2 \text{ g m}^{-3}$ abgeschätzt. Diese Schätzung setzte voraus, dass die Dichtezustandsgleichung ein physikalisches Gesetz und die Datenpunkte normalverteilt waren. Da die Dichtezustandsgleichung jedoch empirisch und die Datenpunkte t -verteilt waren, wurde der Kurvenverlauf lokal maßgeblich durch die Datenpunkte determiniert und die Unsicherheit konnte überschätzt werden.

Eine Monte-Carlo-Methode wurde entwickelt, um die Unsicherheit lokal verifizieren zu können. Die Student- t -Unsicherheitsverteilung jedes gemessenen Dichtepunktes wurde jeweils durch 15 000 pseudorandomisierte Dichtepunkte diskretisiert. Die randomisierten Datenpunkte wurden durchgehend sowohl zur Datenerweiterung als auch zur Koeffizientenanpassung verwendet. Daraus gingen jeweils 15 000 Dichtepunkte hervor, die die Unsicherheitsverteilung eines prognostizierten Dichtepunktes repräsentierten (\rightarrow Anh. 4.1).

„Vorhergesagt“ bzw. „prognostiziert“ meint durch die Dichtezustandsgleichung errechnet. Da in die Dichtezustandsgleichung die Messunsicherheiten in Dichte, Salinität usw. eingehen, ist jede errechnete Dichte zugleich eine „Vorhersage“ bzw. „Prognose“ für eine weitere Messung der Dichte, Salinität usw. Dadurch ist eine einfache begriffliche Unterscheidung zwischen Mess-eingangs- und Rechenausgangsdaten gegeben.

Die Unsicherheit in der Dichtezustandsgleichung wurde lokal aus einer Unsicherheitsverteilung geschlossen. Diese unverifizierte Unsicherheit war größtenteils 50 % kleiner als die doppelte Residuenstandardabweichung (\rightarrow Abb. 5.3a).

Um die Unsicherheit der Dichtezustandsgleichung im Messbereich zu verifizieren, wurde ein Residuum nebst seiner Unsicherheit jeweils aus einem randomisierten Dichtemesspunkt und dem zugehörigen randomisierten Dichteprognosepunkt ermittelt. Ein Konsistenzkriterium wurde mit dem Residuum Δ und der Unsicherheit U^Δ aufgestellt:

$$|\Delta| \leq U^\Delta. \quad (5.13)$$

Das Kriterium war von 95,45 % bzw. 46 der 49 Residuen zu erfüllen. Diese neuartige Methode mit Randomisierung besaß gegenüber bisherigen Methoden den Vorteil, dass die Korrelation zwischen einer gemessenen und der prognostizierten Dichte, die durch die Datenerweiterung und Koeffizientenanpassung gegeben war, einbezogen wurde. Nur 44 Residuen erfüllten das Kriterium.

Tab. 5.1. Reduzierte Koeffizienten $a_{i,j}$ der Dichtezustandsgleichung $\Delta\rho_0(p_0)$.

i	j	$a_{i,j}$	i	j	$a_{i,j}$	i	j	$a_{i,j}$
0	0	$2,65627133 \times 10^{+2}$	1	1	$8,0658117 \times 10^{+1}$	2	3	$-4,1658 \times 10^{-1}$
0	1	$-2,272462 \times 10^{+1}$	1	2	$-8,62107 \times 10^{+0}$	3	0	$-1,996354156 \times 10^{+3}$
0	2	$3,17932 \times 10^{+0}$	1	3	$6,3513 \times 10^{-1}$	3	1	$6,332479 \times 10^{+1}$
0	3	$-2,78076 \times 10^{-1}$	1	4	$6,7777 \times 10^{-2}$	3	2	$-2,182108 \times 10^{+0}$
0	4	$-3,7051 \times 10^{-2}$	2	0	$2,182680018 \times 10^{+3}$	4	0	$9,16301655 \times 10^{+2}$
0	5	$-6,648 \times 10^{-3}$	2	1	$-1,0724787 \times 10^{+2}$	4	1	$-1,4043174 \times 10^{+1}$
1	0	$-1,198640497 \times 10^{+3}$	2	2	$7,686316 \times 10^{+0}$	5	0	$-1,68713114 \times 10^{+2}$

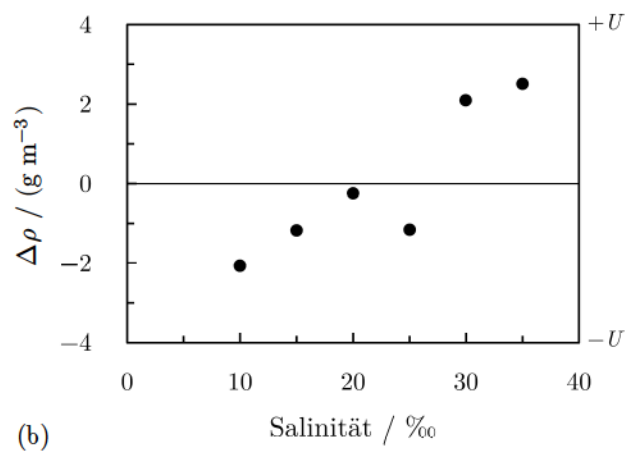
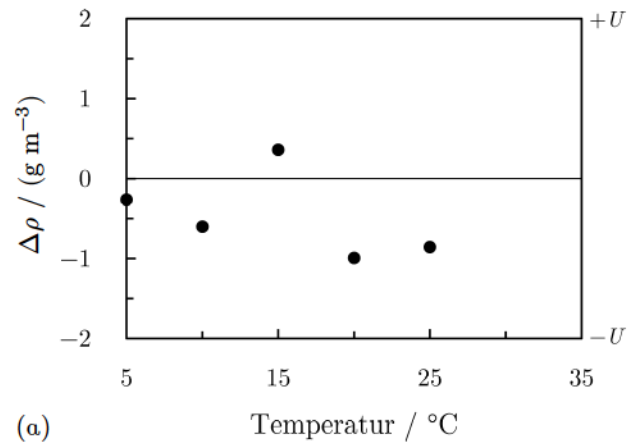


Abb. 5.4. Dichtedifferenz $\Delta\rho$ zwischen Substitutionsdichten und der Dichtezustandsgleichung $\Delta\rho(p_0)$ (Subs. minus DZG). *a.* Im Messbereich für $S = 2$ ‰. *b.* Im Extrapolationsbereich für $T = 1$ °C. U – Unsicherheit der Dichtezustandsgleichung.

Die Unsicherheit der Dichtezustandsgleichung wurde daher vergrößert, bis 46 Residuen das Kriterium erfüllten. Diese verifizierte Unsicherheit von 2 g m^{-3} wurde für den gesamten Messbereich übernommen und war 10 % kleiner als die doppelte Residuenstandardabweichung. Der Extrapolationsbereich wurde sektioniert und die darin höchste Unsicherheit von 4 g m^{-3} bzw. 8 g m^{-3} adoptiert (\rightarrow Abb. 5.3b).

Die Standardzustandsgleichung TEOS-10 war zur physikalisch konsistenten Beschreibung der Dichte für $S \rightarrow 0 \text{ ‰}$ mit Quadratwurzeltermen \sqrt{S} aufgestellt worden. Da für die Dichtezustandsgleichung keine Quadratwurzelterme verwendet wurden, bestand die Möglichkeit, dass die Dichte für Salinitäten zwischen 0 ‰ und 5 ‰ nicht konsistent prognostiziert wurde. Die Substitutionsdichtemessungen an Standardmeerwasser mit 2 ‰ wurden daher zur Verifizierung herangezogen. Die Differenzen zwischen den Substitutions- und Prognosedichten waren deutlich kleiner als die Unsicherheit der Dichtezustandsgleichung (\rightarrow Abb. 5.4a).

Um die Unsicherheit im Extrapolationsbereich zu validieren, wurden Substitutionsdichten bei 1 °C gemessen. Die Differenzen zwischen den Substitutions- und Prognosedichten waren erneut kleiner als die Unsicherheit der Dichtezustandsgleichung (\rightarrow Abb. 5.4b).

5.3 Hochdruckdichte

5.3.1 Datenaufbereitung

Datenzerlegung. Eine absolute Standardmeerwasserdichte wurde mit der Wasserdichte $\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}$ in die relative Standardmeerwasserdichte zerlegt. Die Unsicherheit in der relativen Dichte war bis zu 80 % kleiner als die in der absoluten Dichte. Die relative Dichte wurde anhand der Dichteänderung durch gelöste Luft in die Dichteänderung durch gelöstes Salz zerlegt. Die Unsicherheit in der Dichteänderung durch Luft wurde dabei vernachlässigt. Die Unsicherheit in der Salinität wurde mit der Unsicherheit in der relativen Dichte kombiniert.

Eine relative Standardmeerwasserdichte $\Delta\rho$ wurde weiter zerlegt in die Differenz zwischen den relativen Dichten für Hoch- und Atmosphärendruck, $\Delta\Delta\rho_0$. Die Dichtedifferenzen wurden zur Menge mit $9 \cdot 49$ Datenpunkten zusammengefasst:

$$\left\{ \begin{array}{l} \{5 \text{ ‰}, 5 \text{ °C}, 5 \text{ MPa}, \{\Delta\Delta\rho_{0,1}(p), u_1, \nu_{\text{Eff},1}\}\}, \\ \dots, \\ \{35 \text{ ‰}, 35 \text{ °C}, 65 \text{ MPa}, \{\Delta\Delta\rho_{0,441}(p), u_{441}, \nu_{\text{Eff},441}\}\} \end{array} \right\}. \quad (5.14)$$

Datenerweiterung. Die Menge der Datenpunkte wurde erweitert, um die Meerwasserdichte in Tiefen von bis zu $10\,000 \text{ m}$ vorhersagen zu können. Dazu wurde eine erwartungstreue Gleichung zur Druckextrapolation der Differenzdichte entwickelt:

$$\Delta\Delta\rho_0(p) = a_1 \cdot \left(1 - e^{-\frac{p-p_0}{a_2}}\right). \quad (5.15)$$

Isohalin-isotherme Differenzdichten wurden durchschnittlich mit $2\sigma = 1,8 \text{ g m}^{-3}$ approximiert. Den 441 Messpunkten wurden 378 Extrapolationspunkte für bis zu 50 ‰ , 50 °C und 115 MPa hinzugefügt.

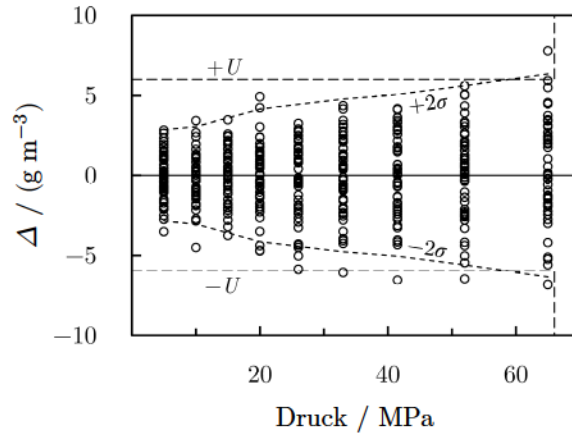


Abb. 5.5. Residuen Δ der Dichtezustandsgleichung $\Delta\Delta\rho_0(p)$ (gemessen minus prognostiziert). Die Residuen weisen eine Druckabhängigkeit auf. Die doppelte Residuenstandardabweichung 2σ ist für 65 MPa unwesentlich größer als die Unsicherheit der Dichtezustandsgleichung U .

5.3.2 Koeffizientenanpassung

Die Datenpunkte wurden durch ein empirisches Polynom vierten Grades approximiert. Das Polynom wurde so gewählt, dass $\Delta\Delta\rho_0(p_0 = 0,101\,325\text{ MPa}) = 0\text{ kg m}^{-3}$ ergab:

$$\Delta\Delta\rho_0(p) = \Delta\Delta\rho_0^\circ \cdot \sigma \cdot \pi \cdot \sum_{i=0}^4 \sum_{j=0}^{4-i} \sum_{k=0}^{4-i-j} b_{i,j,k} \cdot \tau^i \cdot \sigma^j \cdot \pi^k, \quad (5.16)$$

wobei $b_{i,j,k}$ anzupassende Koeffizienten, $\Delta\Delta\rho_0^\circ = 2\text{ kg m}^{-3}$, $\pi = (p/p^\circ - 1)/\pi^\circ$ der dimensionslose Druck mit p in MPa, $p^\circ = p_0 = 0,101\,325\text{ MPa}$ und $\pi^\circ = 1\,000$ waren. $\Delta\Delta\rho_0^\circ$ und π° wurden zur einfacheren Handhabung der Koeffizienten eingeführt und haben keine physikalische Bedeutung. Die Koeffizienten wurden angepasst, indem die Summe der varianzgewichteten Residuenquadrate minimiert wurde. Die Koeffizienten wurden auf die signifikanten Stellen reduziert. Die maximale Abweichung belief sich auf weniger als $0,1\text{ g m}^{-3}$ (\rightarrow Tab. 5.2).

Tab. 5.2. Reduzierte Koeffizienten $b_{i,j,k}$ der Dichtezustandsgleichung $\Delta\Delta\rho_0(p)$.

i	j	k	$b_{i,j,k}$	i	j	k	$b_{i,j,k}$	i	j	k	$b_{i,j,k}$
0	0	0	$-7,739482 \times 10^{+2}$	0	3	0	$4,9266 \times 10^{-1}$	1	3	0	$-1,2344 \times 10^{-1}$
0	0	1	$7,621224 \times 10^{+1}$	0	3	1	$-1,9762 \times 10^{-1}$	2	0	0	$-3,72241428 \times 10^{+3}$
0	0	2	$-2,47174 \times 10^{+0}$	0	4	0	$-5,466 \times 10^{-2}$	2	0	1	$1,8587744 \times 10^{+2}$
0	0	3	$-5,109 \times 10^{-1}$	1	0	0	$2,7623136 \times 10^{+3}$	2	0	2	$-2,80757 \times 10^{+0}$
0	0	4	$5,975 \times 10^{-2}$	1	0	1	$-2,061301 \times 10^{+2}$	2	1	0	$-1,147437 \times 10^{+1}$
0	1	0	$2,95926 \times 10^{+0}$	1	0	2	$5,30055 \times 10^{+0}$	2	1	1	$-2,9345 \times 10^{+0}$
0	1	1	$-1,98326 \times 10^{+0}$	1	0	3	$3,8065 \times 10^{-1}$	2	2	0	$-4,66432 \times 10^{+0}$
0	1	2	$5,0082 \times 10^{-1}$	1	1	0	$2,09786 \times 10^{+0}$	3	0	0	$2,2414666 \times 10^{+3}$
0	1	3	$-6,353 \times 10^{-2}$	1	1	1	$4,38047 \times 10^{+0}$	3	0	1	$-5,56069 \times 10^{+1}$
0	2	0	$-4,73032 \times 10^{+0}$	1	1	2	$-2,5183 \times 10^{-1}$	3	1	0	$6,98502 \times 10^{+0}$
0	2	1	$-1,2834 \times 10^{+0}$	1	2	0	$8,72384 \times 10^{+0}$	4	0	0	$-5,0878713 \times 10^{-6}$
0	2	2	$-7,863 \times 10^{-2}$	1	2	1	$1,7845 \times 10^{+0}$	-	-	-	-

Die doppelte Residuenstandardabweichung der Dichtezustandsgleichung betrug $2\sigma = 4,5 \text{ g m}^{-3}$ für alle Drücke. Das 2σ für konstante Drücke wies einen linearen Anstieg auf bis zu 6 g m^{-3} für 65 MPa auf. Ohne die Datenerweiterung und mit einem Polynom dritten (statt vierten) Grades betrug $2\sigma = 4 \text{ g m}^{-3}$. Die Messpunkte waren durch ein Polynom noch geringeren Grades nicht konsistent zu approximieren (\rightarrow Abb. 5.5).

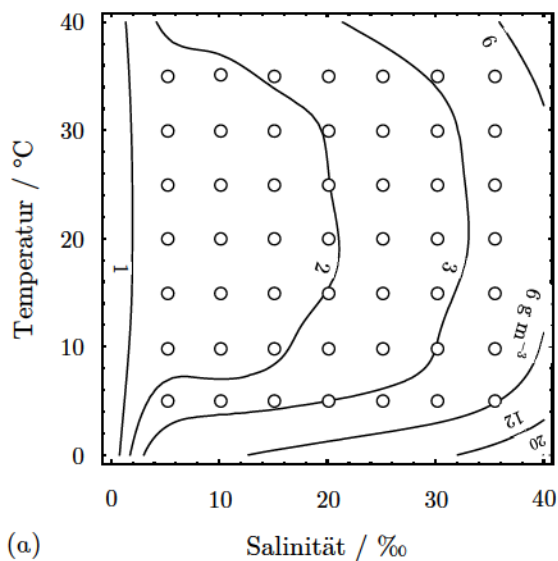
5.3.3 Konsistenz

Die Messunsicherheiten in den Substitutionsdichten betragen 6 g m^{-3} für 5 MPa bis 14 g m^{-3} für 65 MPa. Die Unsicherheit der Dichtezustandsgleichung wurde zunächst auf 2σ geschätzt. Da 2σ rund zweimal kleiner war als die Messunsicherheit, wurde letztere vermutlich überschätzt.

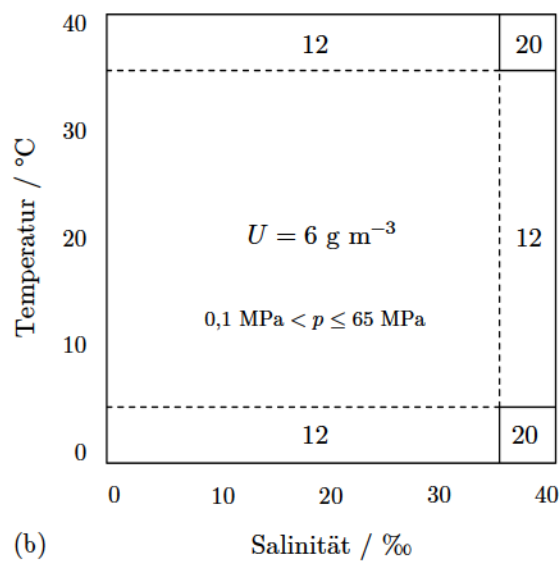
Die Monte-Carlo-Methode wurde zur lokalen Verifizierung der Unsicherheit in der Hochdruckdichte analog der Atmosphärendruckdichte angewendet; zu Salinität und Temperatur kam lediglich der Druck hinzu. Die unverifizierte Unsicherheit war ebenfalls rund zweimal kleiner als die Messunsicherheit. Alle Residuen erfüllten das Konsistenzkriterium (\rightarrow Abb. 5.6a). Die höchste Unsicherheit von 6 g m^{-3} für 35 ‰, 5 °C und 65 MPa wurde für den gesamten Messbereich adoptiert. Der Extrapolationsbereich wurde sektioniert und die höchste Unsicherheit von 12 g m^{-3} bzw. 20 g m^{-3} übernommen. Auch die verifizierte Unsicherheit bestärkte die Hypothese, dass die Messunsicherheit überschätzt wurde (\rightarrow Abb. 5.6b). Der Extrapolationsbereich für Drücke über 65 MPa wurde ebenfalls sektioniert und die jeweils höchste Unsicherheit mit einem Zuschlag von 30 % adoptiert (\rightarrow Abb. 5.6c & d).

Die Messunsicherheit in der Substitutionsdichte von 34 g m^{-3} für 65 MPa wurde durch das Herausrechnen der Wasserdichte auf 14 g m^{-3} verkleinert. Die Unsicherheiten in dem Biegeschwingerelastizitätsmodul U^E und der Biegeschwingerwandstärke U^δ trugen deshalb 50 % zur Messunsicherheit in der relativen Substitutionsdichte bei. Die Unsicherheitsbeiträge des U^E und U^δ wurden durch das Einsetzen des $E \pm U^E$ und $\delta \pm U^\delta$ in die Justiergleichung des Biegeschwingers abgeschätzt. Diese Schätzung war gegenüber einer Bestimmung mit beispielsweise der Monte-Carlo-Methode konservativ, da hierdurch eher die Maximalabweichung als eine Unsicherheit berechnet wurde. Die Unsicherheit in der Justierung trug 30 % zur Messunsicherheit in der relativen Substitutionsdichte bei. Auch hier wurde ein konservativer Ansatz zur Abschätzung des Unsicherheitsbeitrages gewählt. Beides war mitursächlich dafür, dass die Messunsicherheit überschätzt wurde. Mögliche systematische Abweichungen durch Hysteresen wurden minimiert, indem die Substitutionsdichten für Hochdruck auf die für Atmosphärendruck normiert wurden. Das verkleinerte zwar die Messunsicherheit, doch wurde nicht miteinbezogen.

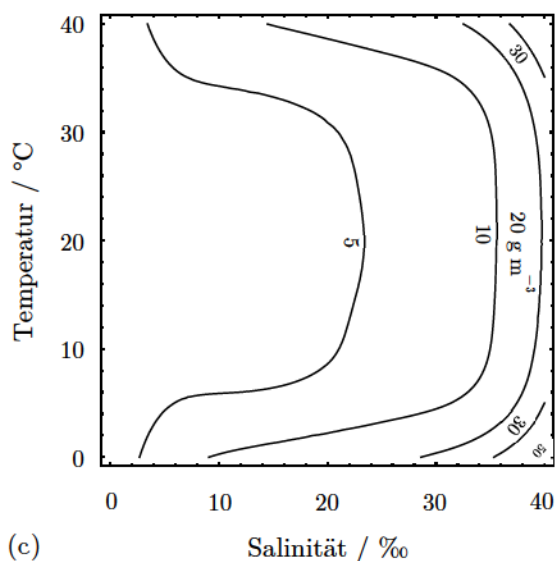
Da für die Dichtezustandsgleichung keine Quadratwurzelterme \sqrt{S} verwendet wurden, bestand die Möglichkeit, dass die Dichte für 0 ‰ bis 5 ‰ nicht konsistent prognostiziert wurde. Die Substitutionsdichtemessungen an Standardmeerwasser mit 2 ‰ wurden daher zur Verifizierung herangezogen. Die Differenz zwischen den Substitutions- und Prognosedichten war für 5 °C bis 25 °C unwesentlich größer als 3 g m^{-3} und damit deutlich kleiner als die Unsicherheit der Dichtezustandsgleichung (\rightarrow Abb. 5.7).



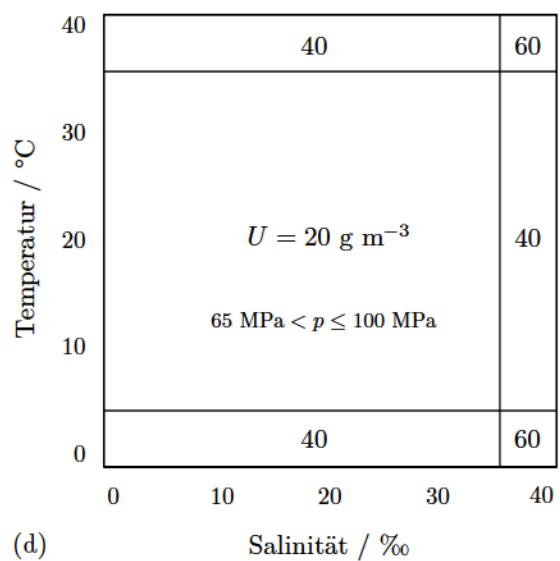
(a)



(b)



(c)



(d)

Abb. 5.6. Unsicherheit der Dichtezustandsgleichung $\Delta\Delta\rho(p)$. *a.* Vor Verifizierung für 65 MPa. Die Unsicherheit ist im Messbereich kleiner als 6 g m^{-3} und steigt exponentiell mit der Salinität. Der Anstieg ist für kleinere Temperaturen größer, da dort keine Extrapolationspunkte hinzugefügt wurden. Alle Residuen erfüllen das Kriterium. *b.* Nach Verifizierung für bis zu 65 MPa. Die Unsicherheit beträgt vereinfachend 6 g m^{-3} im Mess- und 12 g m^{-3} bzw. 20 g m^{-3} im Extrapolationsbereich. *c.* Vor Verifizierung für 100 MPa. *d.* Nach Verifizierung für bis zu 100 MPa. Da die Dichtezustandsgleichung weit über den Messbereich hinaus extrapoliert wurde, wurden der Unsicherheit 30 % zugeschlagen. \circ – Konsistentes Residuum.

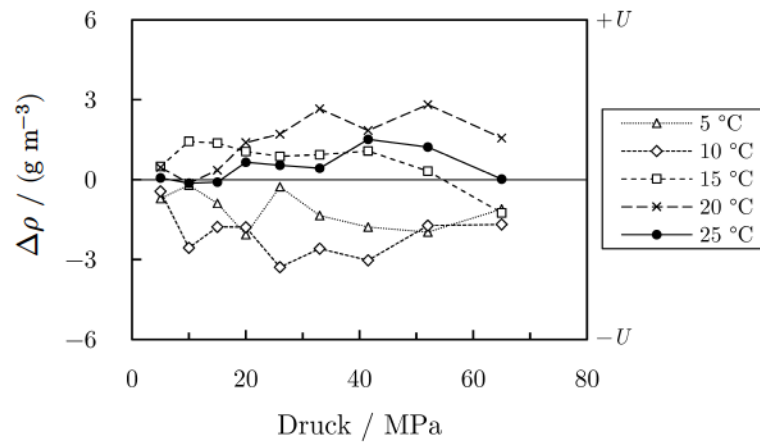


Abb. 5.7. Dichtedifferenz $\Delta\rho$ zwischen Substitutionsdichten und der Dichtezustandsgleichung $\Delta\Delta\rho(p)$ für $S = 2\text{‰}$ (Subs. minus DZG). Die Differenzen für 5 °C und 10 °C sind negativ, die für 15 °C, 20 °C und 25 °C positiv. Die Messungen und die Dichtezustandsgleichung sind konsistent. U – Unsicherheit in $\Delta\Delta\rho(p)$.

5.4 Fazit

Ein physikalisches Modell des Standardmeerwassers wurde vorgestellt, das zur allgemeinen Form der Dichtezustandsgleichung führte:

$$\rho = \rho_0^{\text{H}_2\text{O}} + \Delta\rho_0(p_0) + \Delta\Delta\rho_0(p) + \Delta\rho_L, \quad (5.17)$$

wobei $\Delta\rho_0(p_0)$ die Dichteänderung des Wassers nach Zugabe von „Standardsalz“ bei Atmosphärendruck und $\Delta\Delta\rho_0(p)$ die darauf normierte, analoge Dichteänderung bei Hochdruck waren. Für beide Dichteänderungen wurde mithilfe der korrigierten Substitutionsdichten ein Näherungspolynom entwickelt. Die Unsicherheit der Dichtezustandsgleichung von 2 g m^{-3} für Atmosphären- und 6 g m^{-3} für Hochdruck wurde im Messbereich mit einer neuartigen Monte-Carlo-Methode verifiziert, durch die Korrelationen zwischen Mess- und Prognosepunkten einbezogen wurden. Die Unsicherheit im Extrapolationsbereich wurde mit weiteren Substitutionsdichtemessungen validiert.

Diese Seite wurde absichtlich leer gelassen.

6 Validierung der Standardzustandsgleichung TEOS-10

Zu Beginn wurde die „Entstehung“ des TEOS-10 nachvollzogen: von den zugrunde liegenden Dichtemessungen über die Gleichung hin zur Koeffizientenanpassung. TEOS-10 und die Messungen waren vor dem Hintergrund der Messunsicherheiten teilweise diskrepant. Die kleine Unsicherheit der neuen Dichtezustandsgleichung erlaubt es, der Frage nach Konsistenz des TEOS-10 nachzugehen. Dazu wird in umgekehrter Reihenfolge vorgegangen: von TEOS-10 (über die Koeffizientenanpassung) hin zu den Dichtemessungen.

6.1 Atmosphärendruckdichte

Zunächst wurde TEOS-10 mit der neuen Dichtezustandsgleichung verglichen. Die Atmosphärendruckdichte des TEOS-10 war stets größer als die der neuen Zustandsgleichung. Die Dichtedifferenz zwischen beiden Gleichungen stieg näherungsweise proportional zur Salinität und erreichte bereits für 20 ‰ die Unsicherheit in der Differenz von 9 g m^{-3} (\rightarrow Abb. 6.1a & b). Der lineare Anstieg verschwand nach Normierung der Dichtedifferenz auf 35 ‰. Die normierte Differenz ist dennoch stets positiv (\rightarrow Abb. 6.1c & d).

Sowohl die nichtnormierte als auch die normierte Dichtedifferenz stiegen für Salinitäten kleiner als 5 ‰ unerwartet stark. Das war teilweise durch die unterschiedliche mathematische Beschreibung der Dichte in Abhängigkeit von der Salinität bedingt: TEOS-10 wurde mit Quadratwurzeltermen (\sqrt{S}) formuliert und näherte sich daher asymptotisch an $\Delta\rho(S \rightarrow 0 \text{ ‰}) = 0 \text{ kg m}^{-3}$ an, wohingegen die Dichtezustandsgleichung mit Lineartermen (S) formuliert wurde und daher stets $\Delta\rho(S = 0 \text{ ‰}) = 0 \text{ kg m}^{-3}$ ergab.

Die TEOS-10 (und EOS-80) zugrunde liegenden Dichtemessungen an Standardmeerwasser von Millero *et al.* (1976) und Poisson *et al.* (1980) wurden durchleuchtet, um Ursachen für den linearen Anstieg der Dichtedifferenz auszumachen. Verifizierte man die Residuen des TEOS-10 mit der Messunsicherheit, würden die auf 35 ‰ normierten Dichtemessungen von Millero *et al.* (UNESCO *et al.*, 1981, S. 51–6) inkonsistent abgebildet. Die Residuen für 0 ‰ bis 25 ‰ streuten stark, da die Messungen, anders als an Standardmeerwasser mit 30 ‰ und 35 ‰, in einem offenen Gefäß durchgeführt worden waren (\rightarrow Abb. 6.2a).

Nachfolgend wurden die originalen Dichtemessungen (ohne Normierung auf 35 ‰) von Millero *et al.* (1976) der Dichtezustandsgleichung gegenübergestellt, wobei zwischen den Messungen an Standardmeerwasser bei offenem und geschlossenem Gefäß unterschieden wurde. Nimmt man an, dass in den Messungen von Millero *et al.* Wasser verdunstete, wären die Dichten systematisch zu groß gemessen worden, was wiederum zu systematisch größeren Differenzen zur Dichtezustandsgleichung geführt hätte. Konkret hätte eine kleine Verdunstung zu kleinen und eine große Verdunstung zu großen Dichtedifferenzen geführt. Die kleinsten Dichtedifferenzen der Messungen bei offenem Gefäß stimmten gut mit einer linearen Approximation zwischen 0 kg m^{-3} für $S = 0 \text{ ‰}$ und den Messungen bei geschlossenem Gefäß überein, was die Hypothese der Verdunstung erhärtete (\rightarrow Abb. 6.2b).

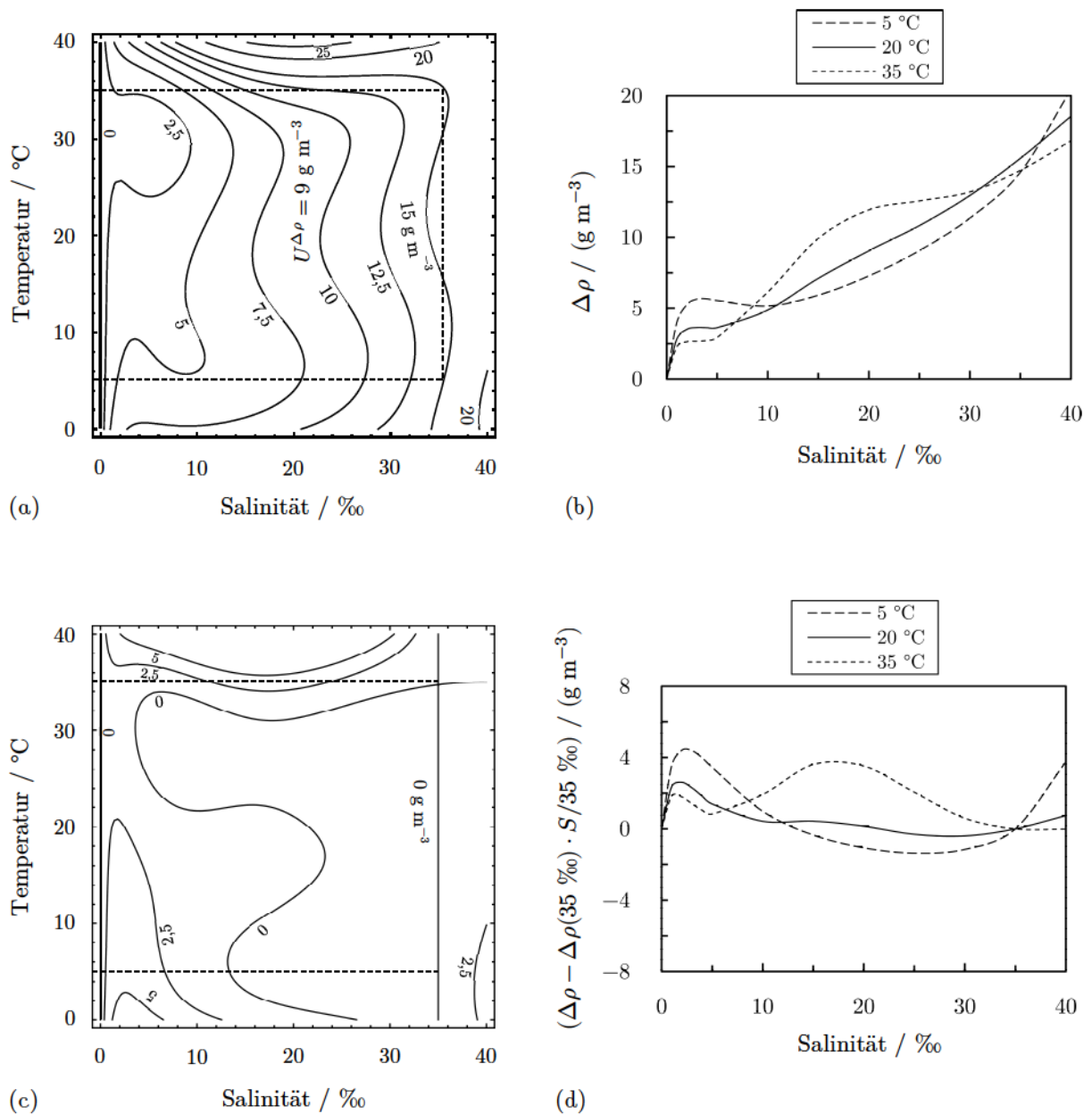


Abb. 6.1. Dichtedifferenz $\Delta\rho$ zwischen der Standardzustandsgleichung TEOS-10 für Atmosphärendruck und der Dichtezustandsgleichung $\Delta\rho_0(p_0)$ (TEOS-10 minus DZG). *a* & *b*. Absolute Differenz. Die TEOS-10-Dichte ist stets größer. Ab 10 $^{\circ}\text{C}$ steigt die Differenz nahezu proportional zur Salinität. Die Unsicherheit in der Differenz $U^{\Delta\rho}$ wird für $S > 20$ ‰ signifikant überschritten. $S = 0$ ‰ entspricht Wasser und definiert die Nulllinien des TEOS-10 und der Dichtezustandsgleichung. *c* & *d*. Auf $S = 35$ ‰ normierte Differenz. Die TEOS-10-Dichte ist trotz Normierung tendenziell größer. Die gestrichelte Linie zeigt den Messbereich der Dichtezustandsgleichung.

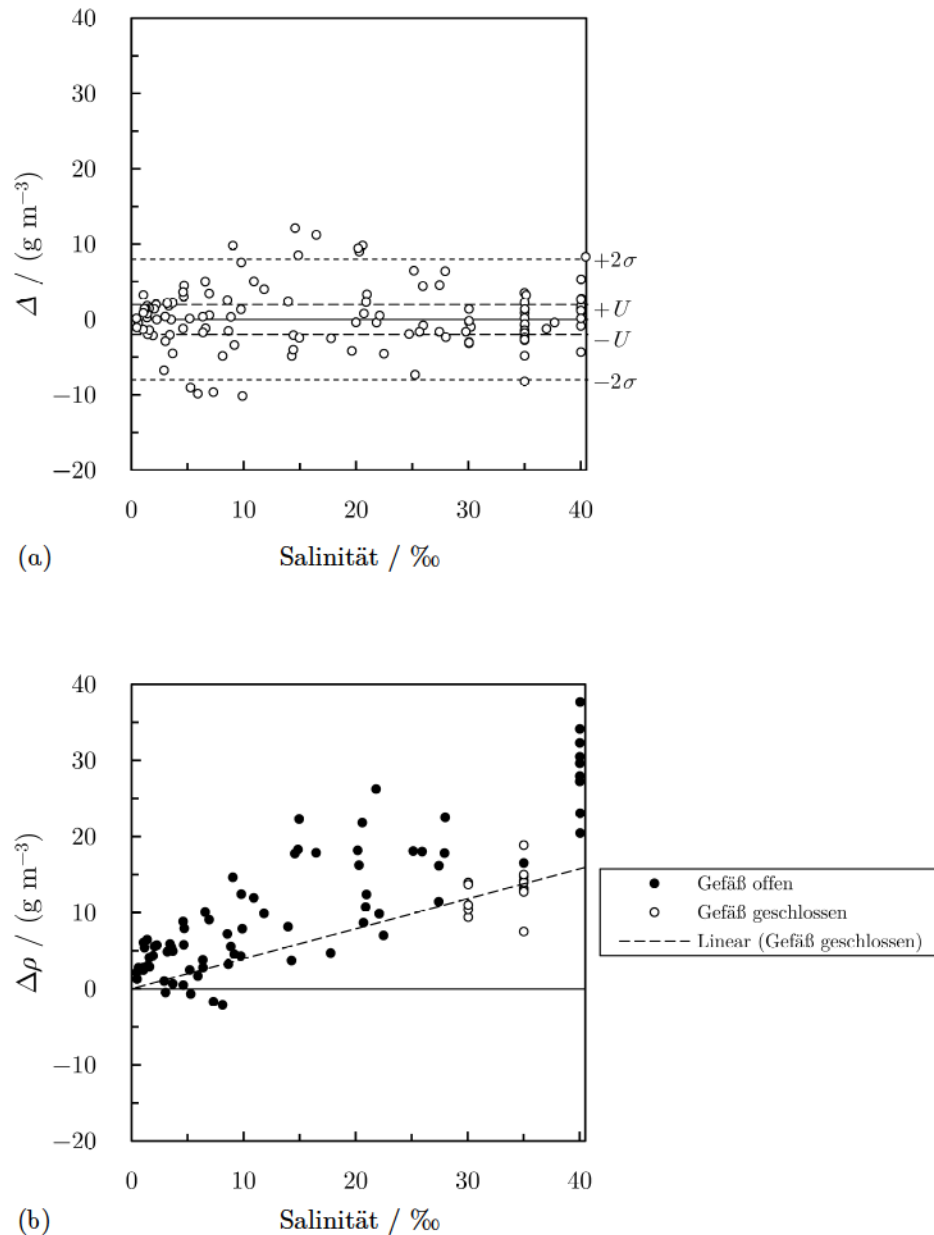


Abb. 6.2. Flotationsdensimetermessungen von Millero *et al.* (1976). *a.* Residuen Δ der normierten Dichten (UNESCO *et al.*, 1981, S. 51–6) (M *et al.* minus TEOS-10). TEOS-10 approximiert die normierten Dichten mit der doppelten Standardabweichung 2σ . Die Messunsicherheit U ist viermal kleiner als das 2σ . Für $S < 30$ ‰ streuen die Residuen stärker als für $S \geq 30$ ‰. *b.* Differenz $\Delta\rho$ zwischen den originalen Dichten (Millero *et al.*, 1976) und der Dichtezustandsgleichung $\Delta\rho_0(p_0)$ (M *et al.* minus DZG). Die kleinsten Dichtedifferenzen steigen proportional zur Salinität. Die Differenzen der Messungen bei offenem Gefäß sind mutmaßlich systematisch größer als Differenzen, die sich in Messungen bei geschlossenem Gefäß ergeben hätten.

Magnetische Flotationsdensimeter besitzen gegenüber hydrostatischen Wägedensimetern den Vorteil, dass keine mechanische Kopplung durch einen Draht benötigt wird, um die Auftriebskraft auf den Schweb- bzw. Senkkörper zu bestimmen. Stattdessen wird eine magnetische Kopplung verwendet, indem ein Permanentmagnet in den Schwebekörper verbaut wird. Der Schwebezustand wird durch eine stromdurchflossene Spule hergestellt. Die Stromstärke ist ein Maß für die Auftriebskraft und somit die Dichte. Neben Senkkörpervolumen und -masse wird der physikalische Zusammenhang zwischen der Auftriebs- und magnetischen Kraft bzw. Stromstärke gebraucht.

Das Flotationsdensimeter von Millero *et al.* (1976) bestand aus einem hohlen Glasschwebekörper mit einem Permanentmagnet und einer darunterliegenden Zylinderspule ohne Metallkern. Der Permanentmagnet bestand höchstwahrscheinlich aus Alnico, einer hartmagnetischen Legierung aus Aluminium, Nickel, Kobalt und Kupfer. Der Schwebekörper wurde mit Platingewichten beschwert, um seinen Auftrieb zu verändern. Die Kraft auf den Permanentmagnet wurde durch die Spulenstromstärke vergrößert, um den Schwebekörper auf den Boden des Messgefäßes zu ziehen. Dann wurde die Stromstärke schrittweise verringert, bis der Schwebekörper langsam vom Boden abhob. Der Wert, bei dem der Schwebekörper gerade abhob, wurde als Äquilibriumstromstärke des Schwebezustands angenommen und diente als Maß für die Dichte.

Bignell (2006) diskutierte verschiedene Methoden zur Bestimmung der Auftriebskraft mit magnetischen Flotationsdensimetern. Die Kraft auf den Permanentmagnet durch eine stromdurchflossene Ringspule ohne Metallkern war von Bignell angegeben als:

$$F_{\text{Mag}} = m \cdot G(z, R) = m \cdot \frac{-3}{2} \cdot \mu \cdot \frac{R^2 \cdot z}{\sqrt{(R^2 + z^2)^5}} \cdot I, \quad (6.1)$$

wobei m das magnetische Moment, $G(z, R)$ der Gradient der magnetischen Flussdichte entlang der z -Achse durch den Spulenmittelpunkt, μ die Permeabilität des Messfluids zwischen Magnet und Spule, R der Spulenradius, z die Entfernung zwischen Magnet und Spule sowie I die Stromstärke waren. Bignell hob hervor, dass die Kraft auf Hartmagneten wie Alnico auch vom Magnetfeld abhängig sei. Die Kraft sei letztlich quadratisch von der Stromstärke abhängig:

$$F_{\text{Mag}} = f_1 \cdot I + f_2 \cdot I^2, \quad (6.2)$$

wobei f_1 und f_2 magnetische Kopplungskonstanten waren. Die Kraft auf einen Hartmagnet sei hauptsächlich vom linearen Term abhängig. Der quadratische Term diene zur Korrektur.

Millero *et al.* (1976) fassten die Kraft auf den Hartmagnet im Schwebekörper des Flotationsdensimeters als $F_{\text{Mag}} = f \cdot I$ zusammen. Die Kopplungskonstante wurde durch Justiermessungen mit luftgesättigtem Reinstwasser bei beschwertem Schwebekörper bestimmt. Die Standardmeerwasserdichte wurde daher relativ zu Wasser gemessen:

$$\Delta\rho_0 = \rho - \rho^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{f \cdot (I - I^{\text{H}_2\text{O}})}{V_{\text{K}} + m_{\text{Pt}}/\rho_{\text{Pt}}}, \quad (6.3)$$

wobei I und $I^{\text{H}_2\text{O}}$ die Stromstärken der Standardmeerwassermessung und Wasserjustierung, V_{K} das Schwebekörpervolumen, das ebenfalls von der Justierung herrührte, und m_{Pt} und ρ_{Pt} die Masse und Dichte der beschwerenden Platingewichte waren.

In den Flotationsdensimetermessungen an Standardmeerwasser war die Kraft auf den Magnet im Schwebekörper von der Höhenpositionierung bzw. Distanz zur darunterliegenden Spule abhängig. Nimmt man an, dass diese Distanz in Messung und Justierung ungleich war, resultierte unweigerlich eine Abweichung der Kopplungskonstante, die wiederum zu einer Abweichung in der Standardmeerwasserdichte führte. Diese Dichteabweichung stieg linear mit der Dichtedifferenz zwischen Standardmeerwasser und Wasser, und daher nahezu linear mit der Salinität.

Zwei Ursachen waren für eine Distanzänderung in den Flotationsdensimetermessungen denkbar: Einerseits hätte die Spule oder der Permanentmagnet innerhalb des Glasschwebekörpers zwischen der Messung und Justierung verrutschen können, da der Magnet allein durch Wachs fixiert war (Millero, 1967). Andererseits hätte das Abheben des Schwebekörpers vom Gefäßboden, was durch eine Lupe beobachtet wurde, für Standardmeerwasser und Wasser unterschiedlich schnell verlaufen können. Die Distanz zwischen dem Schwebekörper samt Magnet und der Spule z wurde in einer repräsentativen Rechnung variiert, um die Empfindlichkeit der Messung auf die Höhenpositionierung zu beziffern. Eine unbemerkte Distanzvergrößerung um $3 \mu\text{m}$ bedingte eine 10 g m^{-3} zu große Dichte für Standardmeerwasser mit 35 ‰ (\rightarrow Anh. 4.1).

Die hohe Empfindlichkeit der Dichtemessung auf die Höhenpositionierung des Schwebekörpers war der Grund, warum in später entwickelten Flotationsdensimetern, beispielweise dem von Bignell (1982), mikrometergenaue Positionsdetektiersysteme genutzt wurden, um den Schwebekörper auf einer konstanten Höhe zu halten. Das Unterschätzen der Messunsicherheit war daher die plausibelste Erklärung für die lineare Dichtedifferenz zwischen den Flotationsdensimetermessungen von Millero *et al.* und der Dichtezustandsgleichung.

Poisson *et al.* (1980) maßen die Standardmeerwasserdichte mit einem hydrostatischen Wägedensimeter. Dieses bestand aus einem Glaskörper, der durch einen Nickel-Chromdraht mit der Waage verbunden war. Das Senkkörpervolumen wurde durch eine Wägedensimetermessung mit destilliertem Wasser justiert. Die Dichte wurde ohne Unsicherheit als 7 g m^{-3} kleiner als die des Wassers mit VSMOW-Isotopenzusammensetzung angegeben. Tatsächlich wies das Grundwasser aus dem Raum Paris, wo die Messungen durchgeführt wurden, eine Isotopenzusammensetzung von $\delta_{\text{D}} = -50 \text{ ‰}$ und $\delta_{18} = -7 \text{ ‰}$ auf (Millet *et al.*, 2010). Das entsprach einer Dichtedifferenz zum VSMOW von lediglich $-2,5 \text{ g m}^{-3}$. Hätte man mit einer zu kleinen Wasserdichte justiert, wäre die Standardmeerwasserdichte zu groß gemessen worden.

Die Temperatur im Messgefäß des Wägedensimeters wurde durch einen Rührer homogenisiert, was in neueren Apparaturen nicht mehr üblich ist. Ein Rührer erzeugt gemeinhin einen Umlauf, der für eine großzügige Aufnahme der Luftmoleküle sorgt. Da am Rührer der stärkste Unterdruck auftritt, ist hier eine Luftübersättigung denkbar, die zur Bildung von Luftblasen führt. Für den von Poisson *et al.* verwendeten Senkkörper hätte bereits eine mit dem Auge kaum sichtbare Luftblase mit einem Durchmesser von $0,5 \text{ mm}$ genügt, um die Standardmeerwasserdichte 6 g m^{-3} zu groß zu messen.

Tab. 6.1. Konsistenz der Dichtemessungen für TEOS-10 bei Atmosphärendruck mit der Dichtezustandsgleichung.

Autoren	Größe	Messunsicherheit	Konsistenz	Plausible Ursachen
Millero <i>et al.</i> (1976)	$\Delta\rho_0$	2 g m^{-3}	Nein	Magnetposition und Verdunstung
Poisson <i>et al.</i> (1980)	$\Delta\rho_0$	2 g m^{-3}	Nein	Wasserisotopenzusammensetzung, Luftblasen und Senkkörperkalibrierung (\rightarrow Kap. 2.2.1)

6.2 Hochdruckdichte

Die Atmosphärendruckdichte des TEOS-10 war größer als die der Dichtezustandsgleichung. Die TEOS-10 zugrunde liegenden Dichtemessungen für Atmosphärendruck wiesen systematische Abweichungen auf. Die Hochdruckdichte des TEOS-10 wurde, ähnlich der Dichtezustandsgleichung, auf die Atmosphärendruckdichte normiert, um die Abweichung in der Atmosphärendruckdichte auszuklammern:

$$\Delta\Delta\rho_{\text{TEOS-10}} = \Delta\rho_{\text{TEOS-10}}(p) - \Delta\rho_{\text{TEOS-10}}(p_0). \quad (6.4)$$

$\Delta\Delta\rho_{\text{TEOS-10}}$ wurde der Dichtezustandsgleichung $\Delta\Delta\rho_0(p)$ gegenübergestellt. Die Dichtedifferenz zwischen TEOS-10 und der Dichtezustandsgleichung war für bis zu 10 MPa ($\approx 1\,000$ m Wassertiefe) sehr klein, doch stieg für bis zu 100 MPa ($\approx 10\,000$ m) überproportional (\rightarrow Abb. 6.3).

Die Hochdruckdichte des TEOS-10 basierte auf den Messungen an Standardmeerwasser von Chen & Millero (1976), Del Grosso & Mader (1972) und Bradshaw & Schleicher (1970). Die Dichtemessungen bei Hochdruck von Chen & Millero (1976) wurden mit derselben Flotationsmethode wie die bei Atmosphärendruck von Millero *et al.* (1976) durchgeführt. Beide stimmten daher zu $\approx \pm 5 \text{ g m}^{-3}$ überein und wiesen eine ähnliche, proportional zur Salinität steigende Abweichung zur Dichtezustandsgleichung auf. Die Dichtemessungen bei Hochdruck wurden deshalb zunächst auf die bei Atmosphärendruck normiert und dann mit der Dichtezustandsgleichung $\Delta\Delta\rho_0(p)$ verglichen. Die Hochdruckdichte nach Chen & Millero war zu meist größer und nicht konsistent mit der Dichtezustandsgleichung (\rightarrow Abb. 6.4).

Del Grosso & Mader (1972) maßen die Schallgeschwindigkeit in Standardmeerwasser mit einem Ultraschallinterferometer. Die Messunsicherheit betrug $0,1 \text{ m s}^{-1}$. Die maximale Abweichung in einer dieser Schallgeschwindigkeit c entsprechenden Dichteänderung wurde durch eine isentrope Zustandsänderung abgeschätzt. Für eine infinitesimale Druckänderung ∂p galt:

$$\partial\rho = \partial p/c^2. \quad (6.5)$$

Die maximale Abweichung in $\Delta\rho$ von 0,1 MPa auf 100 MPa betrug demnach $\approx 5 \text{ g m}^{-3}$.

TEOS-10 bildete die Schallgeschwindigkeit nach Del Grosso & Mader zwar konsistent ab (Feistel, 2003, S. 74), doch prognostizierte die normierte Standardmeerwasserdichte bereits für 50 MPa bis zu 15 g m^{-3} zu groß. Die infinitesimale Dichteänderung $\partial\rho$ setzt sich aus den infinitesimalen Dichteänderungen des Wassers und gelösten Standardsalzes zusammen:

$$\partial\rho = \partial\rho^{\text{H}_2\text{O}} + \partial(\Delta\rho). \quad (6.6)$$

Setzt man die Konsistenz der Dichtezustandsgleichung und Schallgeschwindigkeitsmessungen voraus, prognostiziert TEOS-10 die Wasserdichteänderung mit dem Druck zu klein.

TEOS-10 gründet auf der Standardzustandsgleichung IAPWS-95 für Wasser. Die neueren Messungen von Belogolskii *et al.* (1999) und Lin & Trusler (2012) zeigen, dass IAPWS-95 die Schallgeschwindigkeit in Wasser für unter $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und über 10 MPa ($\approx 1\,000$ m Wassertiefe) innerhalb der Unsicherheit zu groß prognostiziert. IAPWS-95 und TEOS-10 prognostizieren die Wasserdichteänderung mit dem Druck deshalb bis zu 30 g m^{-3} zu klein (\rightarrow Abb. 6.5). Die Unsicherheit in der IAPWS-95-Dichte für bis zu $30 \text{ }^\circ\text{C}$ und 400 MPa wurde vor dem Hintergrund der neueren Schallgeschwindigkeitsmessungen von Wagner & Thol (2015) ausführlich verifiziert.

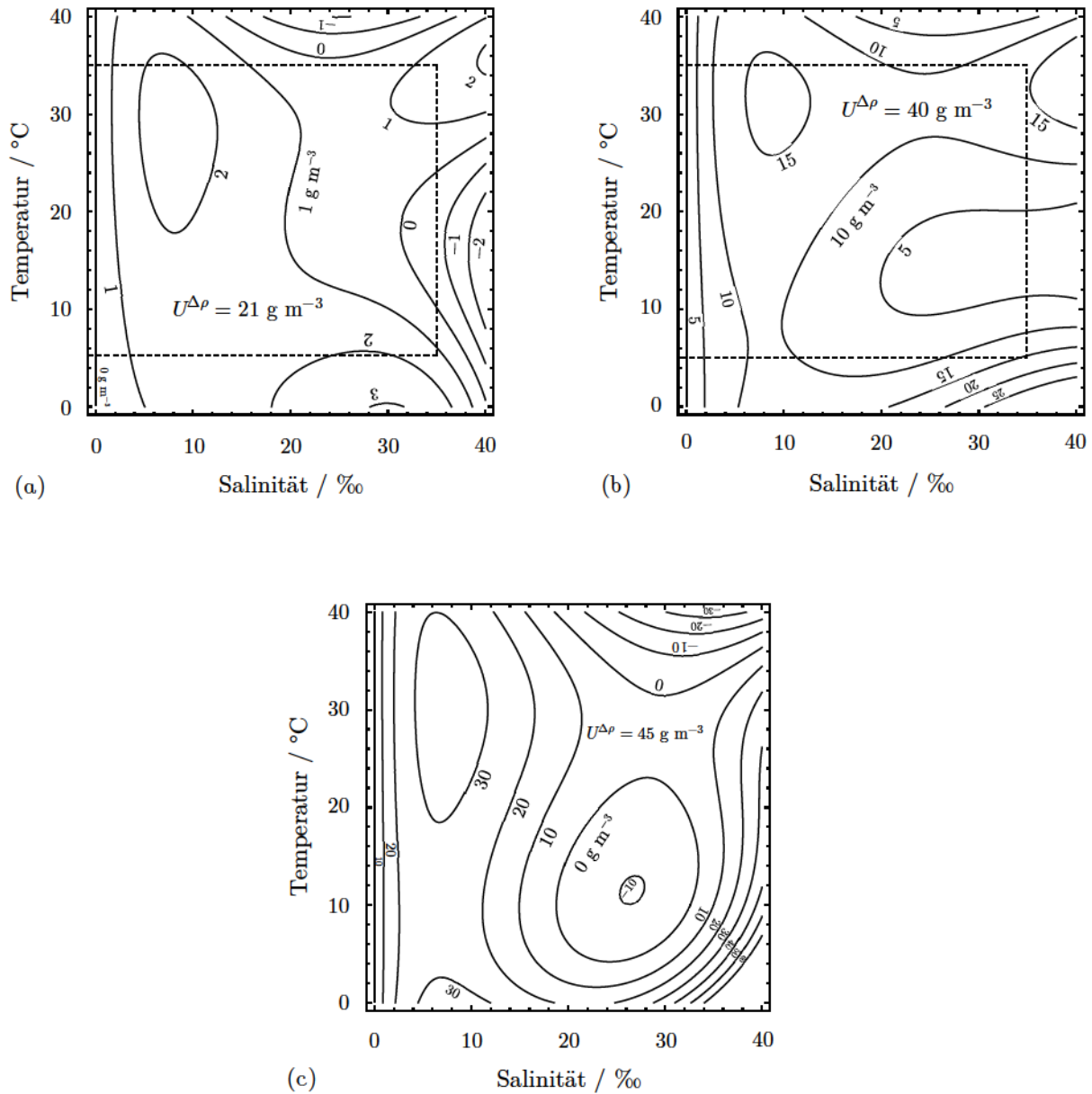


Abb. 6.3. Auf Atmosphärendruck normierte Dichtedifferenz zwischen der Standardzustandsgleichung TEOS-10 für Hochdruck und der Dichtezustandsgleichung $\Delta\Delta\rho_0(p)$ (TEOS-10 minus DZG). *a.* Darstellung für 10 MPa. Die normierte Differenz ist sehr klein. *b.* Darstellung für 50 MPa. Die normierte Differenz steigt überproportional zum Druck. *c.* Darstellung für 100 MPa. Die normierte Differenz steigt proportional zum Druck. Die Unsicherheit in der (nichtnormierten) Differenz $U^{\Delta\rho}$ wird jeweils nicht signifikant überschritten. Die gestrichelte Linie zeigt jeweils den Messbereich der Dichtezustandsgleichung.

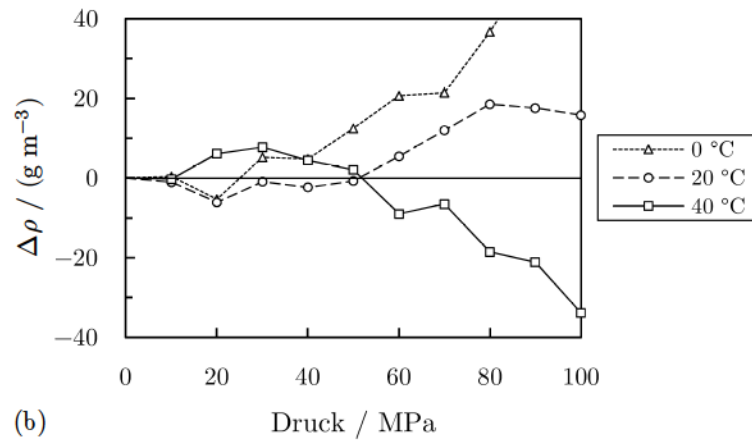
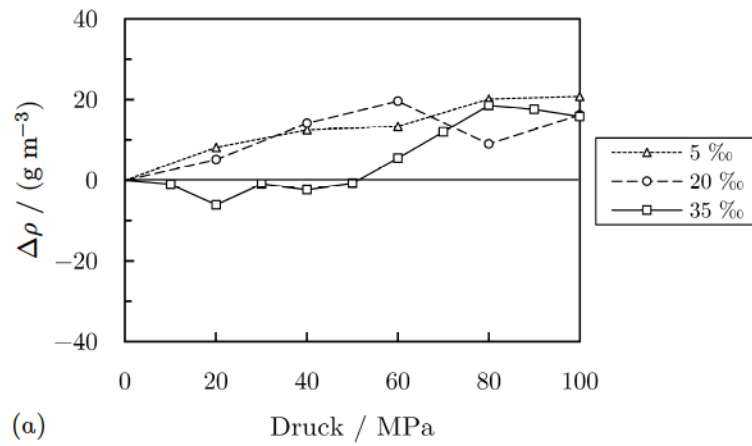


Abb. 6.4. Dichtedifferenz $\Delta\rho$ zwischen den normierten Flotationsdensimetermessungen von Chen & Millero (1976) und der Dichtezustandsgleichung $\Delta\Delta\rho_0(p)$ (C & M minus DZG). *a.* Darstellung für $T = 20\text{ °C}$. *b.* Darstellung für $S = 35\text{ ‰}$. Die Differenzen sind zumeist positiv, mit dem Druck ansteigend und diskrepant. Die Messunsicherheit der magnetischen Flotationsmethode beträgt 5 g m^{-3} .

Bei der Koeffizientenanpassung des TEOS-10 wurde impliziert, dass:

$$\partial(\Delta\rho) \approx \partial p/c^2 - \partial\rho_{\text{IAPWS-95}}^{\text{H}_2\text{O}}. \quad (6.7)$$

Die Wasserdichteänderung $\partial\rho_{\text{IAPWS-95}}^{\text{H}_2\text{O}}$ fungierte als „Konstante“. Die Relativedichte $\Delta\rho$ wurde durch die Messungen mit einer Unsicherheit von 20 g m^{-3} von Chen & Millero (1976) beschrieben; die Schallgeschwindigkeit c durch die Messungen mit einer Unsicherheit von umgerechnet 3 g m^{-3} von Del Grosso & Mader (1972). Die Messungen wurden mit den Varianzen (Quadraten der Unsicherheiten) gewichtet. Da die Varianz der Schallgeschwindigkeit rund 40-mal kleiner war als die der Relativedichte, determinierte vor allem die Schallgeschwindigkeit die Relativedichte des TEOS-10. Die Absolutdichte wurde durch Addition der Wasserdichte erhalten. Da die Relativedichte nach Chen & Millero tendenziell zu groß war, waren deren Messungen nur scheinbar konsistent mit TEOS-10.

Die Standardmeerwasserdichte wurde anhand der Schallgeschwindigkeitsmessungen von Del Grosso & Mader prognostiziert, um deren Konsistenz mit der Dichtezustandsgleichung nachzuweisen. Die dazu benötigte Wasserdichte wurde mithilfe der Schallgeschwindigkeitsmessungen von Belogolskii *et al.* (1999) prognostiziert (\rightarrow Anh. 4.1). Die Schallgeschwindigkeitsmessungen von Belogolskii *et al.* wurden denen von Lin & Trusler (2012) vorgezogen, da sie eine kleinere Messunsicherheit besaßen. Die Differenz zwischen der „Schallgeschwindigkeitsdichte“ und der Dichtezustandsgleichung war durchgehend konsistent (\rightarrow Abb. 6.6).

Bradshaw & Schleicher (1970) maßen die thermische Ausdehnung des Standardmeerwassers $v - v(0 \text{ °C})$ ausgehend von 0 °C bei bis zu 100 MPa . Die maximale Abweichung einer davon abgeleiteten Dichteänderung stieg näherungsweise proportional zur Temperatur auf bis zu 15 g m^{-3} für 30 °C . Die Wasserdichte des IAPWS-95 wurde zur Koeffizientenanpassung des TEOS-10 als „Konstante“ vorgegeben. Die Schallgeschwindigkeitsmessungen von Del Grosso & Mader determinierten die Relativedichte für 0 °C bis 5 °C . Da die Ausdehnungsmessungen von Bradshaw & Schleicher deutlich stärker gewichtet wurden als die Dichtemessungen von Chen & Millero, approximierte TEOS-10 die Ausdehnungsmessungen konsistent (Feistel, 2003, S. 77).

Die Standardmeerwasserdichte wurde mit den Ausdehnungsmessungen von Bradshaw & Schleicher prognostiziert, um deren Konsistenz mit der Dichtezustandsgleichung aufzuzeigen. Die dazu benötigte Wasserdichte wurde mithilfe der Schallgeschwindigkeitsmessungen von Belogolskii *et al.* (1999) prognostiziert. Die Differenz zwischen der „Ausdehnungsdichte“ und der Dichtezustandsgleichung war ebenfalls durchgehend konsistent (\rightarrow Abb. 6.7).

Tab. 6.2. Konsistenz der Dichtemessungen für TEOS-10 bei Hochdruck mit der Dichtezustandsgleichung.

Autoren	Größe	Messunsicherheit	Konsistenz	Plausible Ursachen
Chen & Millero (1976)	Δv_0	4 g m^{-3}	Nein	Magnetposition
Del Grosso & Mader (1972)	c	$0,05 \text{ m s}^{-1}$	Ja	–
Bradshaw & Schleicher (1970)	$v - v(0 \text{ °C})$	$0,6 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Ja	–

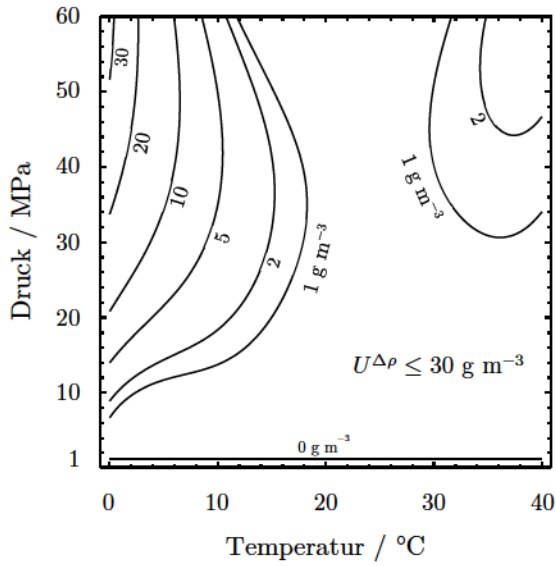


Abb. 6.5. Dichtedifferenz zwischen der mit den Schallgeschwindigkeitsmessungen von Belogolskii *et al.* (1999) prognostizierten Wasserdichte und der Standardzustandsgleichung IAPWS-95 (B *et al.* minus IAPWS-95). Wengleich konsistent, prognostiziert IAPWS-95 die Wasserdichte stets kleiner: lediglich bis zu 2 g m^{-3} für unter 10 MPa, doch $\approx 30 \text{ g m}^{-3}$ für 0 °C und 60 MPa.

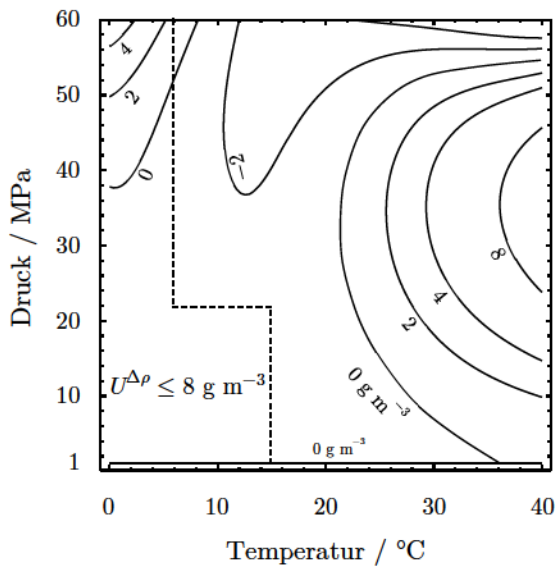


Abb. 6.6. Dichtedifferenz zwischen der mit den Schallgeschwindigkeitsmessungen von Del Grosso & Mader (1972) prognostizierten Standardmeerwasserdichte für $S = 35 \text{ ‰}$ und der Dichtezustandsgleichung („DG & M plus B *et al.*“ minus „DZG plus B *et al.*“). Die gestrichelte Linie trennt den Mess- (links) vom Extrapolationsbereich (rechts) von DG & M. Die Differenz ist hier erwartungsgemäß minimal und sonst stets kleiner als die Unsicherheit.

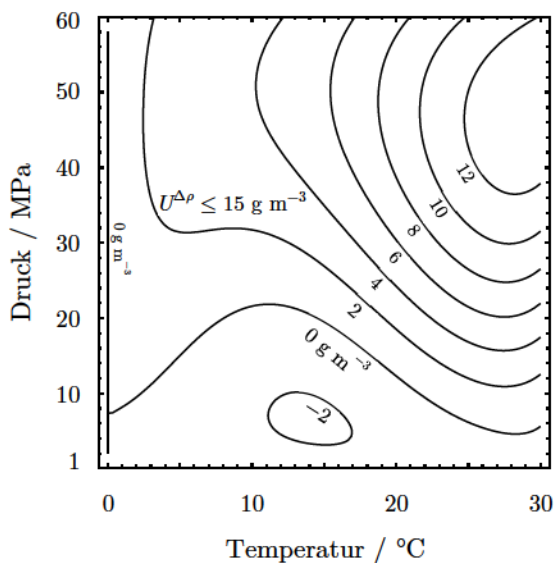


Abb. 6.7. Dichtedifferenz zwischen der mit den thermischen Ausdehnungsmessungen von Bradshaw & Schleicher (1970) prognostizierten Standardmeerwasserdichte für $S = 35 \text{ ‰}$ und der Dichtezustandsgleichung („B & S plus B *et al.*“ minus „DZG plus B *et al.*“). Die Messunsicherheit in der Ausdehnungsdichteänderung $U^{\Delta\rho}$ steigt ausgehend von 0 °C mit der Temperatur auf maximal 15 g m^{-3} für 30 °C . Die Differenz ist stets kleiner als die Unsicherheit.

7 Fazit

In dieser Dissertation wurden neue Dichtemessungen an Standardmeerwasser beschrieben, um die Unsicherheit in der Dichte der Standardzustandsgleichung TEOS-10 nach heutigem Wissensstand zu validieren und, wo möglich, zu minimieren.

Im zweiten Kapitel wurden zunächst TEOS-10 und zugrunde liegende Messungen der Dichte sowie davon ableitbarer Größen wie thermische Ausdehnung, Schallgeschwindigkeit und Dichtemaximumtemperatur beleuchtet. TEOS-10 ist vor dem Hintergrund der Messunsicherheiten teilweise nicht konsistent mit den Messungen. Die geschätzten Unsicherheiten in der Dichte des TEOS-10 betragen 10 g m^{-3} für Atmosphärendruck und teilweise deutlich weniger als 20 g m^{-3} für Drücke bis zu 100 MPa (Wassertiefe bis 10 000 m).

Im dritten Kapitel wurden die Entwicklung und Validierung einer Substitutionsmethode mit Biegeschwingerdensimetern beschrieben, mit der die neuen Messungen an Standardmeerwasser durchgeführt wurden. Die Messunsicherheit in der absoluten Substitutionsdichte für Atmosphärendruck von 2 g m^{-3} wurde durch aufwendige Vergleichsmessungen an Natriumchloridlösungen mit einem hydrostatischen Wägedensimeter validiert. Eine neuartige Methode zur Justierung des Biegeschwingerdensimeters für Hochdruck erforderte lediglich einen Dichtestandard. Die konservativ geschätzte Messunsicherheit in der relativen Substitutionsdichte für Hochdruck von 16 g m^{-3} wurde mit Kompressibilitätsmessungen an Standardmeerwasser aus dem Schrifttum validiert.

Neben dem hier beschriebenen Substitutions- und Wägedensimeter wurden spätestens seit 2008 auch andere Substitutionsmethoden mit Biegeschwingerdensimetern sowie mindestens eine weitere hydrostatische Wägemethode speziell für Messungen an Standardmeerwasser entwickelt. Einige dieser Dichtemessungen stehen scheinbar in Widerspruch zu den hier vorgestellten Messungen. Die Methoden wurden diskutiert und Details ausgemacht, die mutmaßlich dazu führten.

Im vierten Kapitel wurde auf die Bestimmung der Standardmeerwasserdichte eingegangen, was konkret Messungen der Salinität und Substitutionsdichte sowie nachträgliche Dichtekorrekturen beinhaltet. Die Salinitätsmessungen des stark verdünnten und angereicherten Standardmeerwassers wiesen große Unsicherheiten auf, sodass vornehmlich Standardmeerwasser mit praktischen Salinitäten von 5 ‰ bis 35 ‰ für die Substitutionsdichtemessungen verwendet wurde. Die Substitutionsdichtemessungen umfassten 5 °C bis 35 °C und Atmosphärendruck bis 65 MPa (Wassertiefe bis 6 500 m). Die Standardmeerwasserdichte änderte sich während der Produktion, Lagerung und Messung um bis zu 5 g m^{-3} . Die Substitutionsdichten wurden deshalb auf eine einheitliche Wasserisotopen- und Salzzusammensetzung sowie Luftsättigung korrigiert.

Im fünften Kapitel wurde die Entwicklung einer neuen Dichtezustandsgleichung mit den korrigierten Substitutionsdichten dargelegt. Die Messdaten wurden gemäß einem physikalischen Modell aufbereitet und mit Extrapolationsdaten erweitert, die mit univariaten Näherungsgleichungen generiert worden waren. Die Dichtezustandsgleichung wurde mit den erweiterten Daten

entwickelt und war für bis zu 40 ‰, 40 °C und 100 MPa gültig. Die Unsicherheiten im Messbereich von 2 g m^{-3} für Atmosphärendruck und 6 g m^{-3} für Drücke bis zu 65 MPa wurden mit einer neuartigen Monte-Carlo-Methode verifiziert. Die Unsicherheiten im Extrapolationsbereich von 4 g m^{-3} für Atmosphärendruck und 40 g m^{-3} für Drücke bis zu 100 MPa wurden mit zusätzlichen Substitutionsdichtemessungen validiert.

Schließlich wurde im sechsten Kapitel die Unsicherheit in der Dichte des TEOS-10 mit der neuen Dichtezustandsgleichung verifiziert. Die TEOS-10-Atmosphärendruckdichte ist signifikant und systematisch zu groß, da die Unsicherheit der zugrunde liegenden Dichtemessungen mutmaßlich unterschätzt wurde. Die TEOS-10-Hochdruckdichte ist ebenfalls signifikant und systematisch zu groß, insbesondere für Temperaturen kleiner als 20 °C. TEOS-10 gründet auf der Standardzustandsgleichung IAPWS-95 für Wasser, deren Hochdruckdichte innerhalb der Unsicherheit systematisch zu groß ist.

Die Unsicherheit in der Dichte des TEOS-10 konnte somit nicht validiert werden.

Die Unsicherheit in der Meerwasserdichte kann signifikant verkleinert werden. Ob eine Standardzustandsgleichung für Meerwasser auf der Standardzustandsgleichung IAPWS-95 für Wasser aufbauen sollte, ist kritisch abzuwägen, da IAPWS-95 für die Temperaturen und Drücke der Tiefseeströmungen relativ große Dichtedifferenzen aufweist. Neuere Schallgeschwindigkeitsmessungen sind zur Minimierung der Unsicherheit in der Wasser- und Meerwasserdichte für Hochdruck einzubeziehen. Messungen der Dichte und davon ableitbarer Größen des Standardmeerwassers sind weiter zu sichten und zu verifizieren. Perspektivisch sind bisherige Zustandsgleichungen mit validierten Messungen wie den hier vorgestellten der Substitutionsdichte zu revidieren oder auch neu zu entwickeln. Vorerst sollte die in situ Dichte mit der neuen Zustandsgleichung und einer provisorischen Schallgeschwindigkeitsdichte errechnet werden, um anhand simulierter Tiefseeströmungen zuverlässige Klimaprognosen treffen zu können.

Tab. 7.1. Dichtezustandsgleichung und Standardzustandsgleichung TEOS-10.

Zustandsgleichung	Größe	S ‰	T °C	p MPa	U g m^{-3}	2σ g m^{-3}	$\Delta\rho_{\text{Max}}$ g m^{-3}
DZG	$\rho - \rho^{\text{H}_2\text{O}}$	0–40	0–40	0,1	2 (4)	2	–
				60	6 (12)	6	–
				100	20 (40)	–	–
TEOS-10	$\rho - \rho^{\text{H}_2\text{O}}$	0–40	0–40	0,1	8	8	+20
				10	10	10	+20
				60	20	20	+40
				100	20	20	+75

S – Praktische Salinität, T – Temperatur, p – Druck, U – Unsicherheit für 95,45 %, 2σ – doppelte Residuenstandardabweichung (für DZG: Substitutionsdichtemessungen, für TEOS-10: Dichtemessungen von Millero *et al.* (1976) und Chen & Millero (1976)), $\Delta\rho_{\text{Max}}$ – TEOS-10 minus DZG, $\rho - \rho^{\text{H}_2\text{O}}$ – Standardmeerwasser minus Wasser (jeweils mit VSMOW-Isotopenzusammensetzung).

Referenzen

- Anton Paar GmbH (2011): DMA HP – Dichtemesszelle für hohe Drücke und hohe Temperaturen – Mastergerät-Firmwareversion: V2.20, Modulfirmwareversion: V1.001.005, *Betriebsanleitung*, Graz, Österreich, REF: C34IB002DE-C.
- Anton Paar GmbH (2012): DMA 4100 M, 4500 M und 5000 M – Firmwareversion: V2.20, *Betriebsanleitung*, Graz, Österreich, REF: C76IB003DE-D.
- BIPM-CCT-ITS-90 (1997): Techniques for approximating the International Temperature Scale of 1990, 1997 reprint of 1990 first edition, *Comité Consultatif de Thermométrie*, BIPM, Sèvres, Frankreich.
- BIPM-JCGM-GUM (2008): Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement, *Joint Committee on Guides in Metrology*, BIPM, Sèvres, Frankreich, REF: JCGM 100-2008.
- BIPM-JCGM-GUM S1 (2008): Evaluation of measurement data – Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” – Propagation of distributions using a Monte Carlo method, REF: JCGM 101-2008.
- BIPM-JCGM-VIM (2010): Internationales Wörterbuch der Metrologie (VIM) – Grundlegende und allgemeine Begriffe und zugeordnete Benennungen, REF: JCGM 99-2007 CORRIGENDUM.
- Bacon S, Culkin F, Higgs N & Ridout PS (2007): IAPSO Standard seawater – Definition of the uncertainty in the calibration procedure, and stability of recent batches, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 24, 1785–99, DOI: 10.1175/JTECH2081.1.
- Batten JJ, McDonald IG, Moore BT & Silva VM (1988): Corrosion of high-density sintered tungsten alloys – Immersion testing, *Report*, Department of Defence, Materials Research Laboratory, Melbourne, Australien, REF: MRL-R-1139.
- Belogolskii VA, Sekoyan SS, Samorukova LM *et al.* (1999): Pressure dependence of the sound velocity in distilled water, *Measurement Techniques*, 42, 4, 406–13, DOI: 10.1007/BF02504405.
- Bignell N (1982): A magnetic float densimeter for the measurement of changes in water density on aeration, *Journal of Physics E*, 15, 3, 378–81, DOI: 10.1088/0022-3735/15/3/031.
- Bignell N (2006): Magnetic flotation in densimetry, *Measurement Science and Technology*, 17, 10, 2774–80, DOI: 10.1088/0957-0233/17/10/007.
- Bohrer D, Bortoluzzi F, Nascimento PC *et al.* (2008): Silicate release from glass for pharmaceutical preparations, *International Journal of Pharmaceutics*, 355, 174–83, DOI: 10.1016/J.IJPHARM.2007.12.025.
- Bouchot C & Richon D (2001): An enhanced method to calibrate vibrating tube densimeters, *Fluid Phase Equilibria*, 191, 189–208, DOI: 10.1016/S0378-3812(01)00627-6.
- Bradshaw A (1973): The effect of carbon dioxide on the specific volume of seawater, *Limnology and Oceanography*, 18, 1, 95–105, DOI: 10.4319/LO.1973.18.1.0095.
- Bradshaw A & Schleicher KE (1970): Direct measurement of thermal expansion of sea water under pressure, *Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 17, 4, 691–706, DOI: 10.1016/0011-7471(70)90035-5.

- Bradshaw A & Schleicher KE (1976): Compressibility of distilled water and seawater, *Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 23, 7, 583–93, DOI: 10.1016/0011-7471(76)90002-4.
- Caldwell DR (1978): The maximum density points of pure and saline water, *Deep-Sea Research*, 25, 2, 175–81, DOI: 10.1016/0146-6291(78)90005-X.
- Castrup H (2010): A Welch-Satterthwaite relation for correlated errors, *Proceedings, Measurement Science Conference*, 25.–26. März, Pasadena, Vereinigte Staaten.
- Chen C-T, Fine RA & Millero FJ (1977): The equation of state of pure water determined from sound speeds, *Journal of Chemical Physics*, 66, 5, 2142–4, DOI: 10.1063/1.434179.
- Chen C-T & Millero FJ (1976): The specific volume of seawater at high pressures, *Deep-Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 23, 7, 595–612, DOI: 10.1016/0011-7471(76)90003-6.
- Chen C-T & Millero FJ (1977): Speed of sound in seawater at high pressures, *Journal of the Acoustical Society of America*, 62, 5, 1129–35, DOI: 10.1121/1.381646.
- Chen C-T & Millero FJ (1978): The equation of state of seawater determined from sound speeds, *Journal of Marine Research*, 36, 4, 657–91.
- Comunas MJP, Bazile JP, Baylaucq A & Boned C (2008): Density of diethyl adipate using a new vibrating tube densimeter from (293.15 to 403.15) K and up to 140 MPa, *Journal of Chemical Engineering Data*, 53, 4, 986–94, DOI: 10.1021/JE700737C.
- Corning Inc. (2014): PYREX and Corning glass and reusable plastic product selection guide, REF: CLS-GL-001 REV9.
- Cox MG (2002): The evaluation of key comparison data, *Metrologia*, 39, 6, 589–95, DOI: 10.1088/0026-1394/39/6/10.
- Culkin F (1986): Calibration of standard seawater in electrical conductivity, *The Science of the Total Environment*, 49, 1–7, DOI: 10.1016/0048-9697(86)90230-5.
- Culkin F & Ridout PS (1997): Stability of IAPSO standard seawater, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 15, 1072–5, DOI: 10.1175/1520-0426(1998)015<1072:SOISS>2.0.CO;2.
- Culkin F & Smed J (1979): The history of standard seawater, *Oceanologica Acta*, 2, 3, 355–64.
- Darling WG, Bath AH & Talbot JC (2003): The O & H stable isotope composition of freshwaters in the British Isles, *Hydrology and Earth System Sciences*, 7, 2, 183–95, DOI: 10.5194/HESS-7-183-2003.
- Dauphinee TM, Ancsin J, Klein HP & Phillips MJ (1980): The electrical conductivity of weight diluted and concentrated standard seawater as a function of salinity and temperature, *IEEE Journal of Oceanic Engineering*, 5, 1, 28–41, DOI: 10.1109/JOE.1980.1145439.
- Del Grosso VA (1974): New equation for the speed of sound in natural waters (with comparisons to other equations), *Journal of the Acoustical Society of America*, 56, 4, 1084–91, DOI: 10.1121/1.1903388.
- Del Grosso VA & Mader CW (1972): Speed of sound in sea-water samples, *Journal of the Acoustical Society of America*, 52, 3B, 961–74, DOI: 10.1121/1.1913202.
- Dickson AG (1990): Standard potential of the reaction $\text{AgCl(s)} + 12\text{H}_2\text{(g)} = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$, and the standard acidity constant of the ion HSO_4^- in synthetic sea water from 273.15 to 318.15 K, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 22, 2, 113–27, DOI: 10.1016/0021-9614(90)90074-Z.

- Duscher S (2010): Ausführungsformen und Anwendungen der Elektrodeionisation (EDI) – Chemische Grundlagen, *Filtern und Separieren*, 24, 6, 298–307.
- Fehlauer H & Wolf H (2006): Density reference liquids certified by the Physikalisch-Technische Bundesanstalt, *Measurement Science and Technology*, 17, 10, 2588–92, DOI: 10.1088/0957-0233/17/10/009.
- Feistel R (2003): A new extended Gibbs thermodynamic potential of seawater, *Progress in Oceanography*, 58, 1, 43–114, DOI: 10.1016/S0079-6611(03)00088-0.
- Feistel R (2008): A Gibbs function for seawater thermodynamics for –6 to 80 °C and salinity up to 120 g kg⁻¹, *Deep-Sea Research Part I*, 55, 12, 1639–71, DOI: 10.1016/J.DSR.2008.07.004.
- Feistel R, Weinreben S, Wolf H *et al.* (2010): Density and absolute salinity of the Baltic Sea 2006–2009, *Ocean Science*, 6, 1, 3–24, DOI: 10.5194/OS-6-3-2010.
- Ferronsky VI & Polyakov VA (2012): Isotopes of the earth's hydrosphere, Ed. 1, Springer, Dordrecht, Niederlande, ISBN: 978-94-007-2856-1.
- Fischer J, de Podesta M, Hill KD *et al.* (2011): Present estimates of the differences between thermodynamic temperatures and the ITS-90, *International Journal of Thermophysics*, 32, 1–2, 12–25, DOI: 10.1007/S10765-011-0922-1.
- Fitzgerald D (2000): Technical assessment of the Anton Paar DMA 5000 density meter, H & D Fitzgerald Ltd., St Asaph, Vereinigtes Königreich.
- Fluke Corp. (2007): RPM4 Reference pressure monitor – Operation and maintenance manual, *Betriebsanleitung*, Everett, Vereinigte Staaten, REF: 550129A-03.
- Garcia HE & Gordon LI (1992): Oxygen solubility in seawater – Better fitting equations, *Limnology and Oceanography*, 37, 6, 1307–12, DOI: 10.4319/LO.1992.37.6.1307.
- Grambow B (1985): A general rate equation for nuclear waste glass corrosion, *Materials Research Society Proceedings*, 44, 16–27, DOI: 10.1557/PROC-44-15.
- Grasshoff K, Kremling K & Ehrhardt M (1999): Methods of seawater analysis, Ed. 3, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN: 3-527-29589-5.
- Grubbs FE (1969): Procedures for detecting outlying observations in samples, *Technometrics*, 11, 1, 1–21, DOI: 10.2307/1266761.
- Guerrero H, Garcia-Mardones M, Cea P *et al.* (2012): Correlation of the volumetric behaviour of pyridinium-based ionic liquids with two different equations, *Thermochimica Acta*, 531, 21–7, DOI: 10.1016/J.TCA.2011.12.020.
- Hamme RC & Emerson SR (2004): The solubility of neon, nitrogen and argon in distilled water and seawater, *Deep-Sea Research Part I*, 51, 11, 1517–28, DOI: 10.1016/J.DSR.2004.06.009.
- Harvey AH, Kaplan SG & Burnett JH (2005): Effect of dissolved air on the density and refractive index of water, *International Journal of Thermophysics*, 26, 5, 1495–514, DOI: 10.1007/S10765-005-8099-0.
- Hearn EJ (1997): Mechanics of materials, Bd. 1, Ed. 3, Butterworth-Heinemann, Oxford, Vereinigtes Königreich, ISBN: 978-0-08-052399-6.
- Higgs N (2012): Traceability of standard seawater, *Präsentation*, EMRP ENV05 Annual Meeting, 24.–25. September, Berlin.

- Holcomb CD & Outcalt SL (1998): A theoretically-based calibration and evaluation procedure for vibrating-tube densimeters, *Fluid Phase Equilibria*, 150, 1, 815–27, DOI: 10.1016/S0378-3812(98)00362-8.
- Horita J & Wesolowski DJ (1994): Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 16, 3425–37, DOI: 10.1016/0016-7037(94)90096-5.
- IAEA (2006): VSMOW and SLAP, *Reference Sheet for International Measurement Standards*, International Atomic Energy Agency, Wien, Österreich, REF: VSMOW & SLAP.
- IAEA (2009): VSMOW2 and SLAP2, *Reference Sheet for International Measurement Standards*, International Atomic Energy Agency, Wien, Österreich, REF: VSMOW2 & SLAP2.
- Imhmed SAA (2012): Application of magnetic susceptibility measurements to oilfield scale management, *Dissertation*, Institute of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University, Edinburgh, Vereinigtes Königreich.
- Jamieson DT, Tudhope JS, Morris R & Cartwright G (1969): Physical properties of sea water solutions – Heat capacity, *Desalination*, 7, 1, 23–30, DOI: 10.1016/S0011-9164(00)80271-4.
- Kayukawa Y (2018): Absolute density measurements of sea-water by a hydrostatic weighing, 17th ICPWS, 2.–7. September, Prag, Tschechien.
- Keeling RF & Keeling D (2017): Atmospheric monthly in situ CO₂ data – Mauna Loa Observatory, Hawaii, Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, Vereinigte Staaten, DOI: 10.6075/J08W3BHW.
- Kessel R & Kacker R (2009): Correlation in uncertainty of measurement – A discussion of state of the art techniques, *Proceedings*, XIX IMEKO World Congress, 6.–11. September, Lissabon, Portugal.
- Krasser E & Senn H (2007): Simultaneous measurements at U-tube density sensors in fundamental and harmonic oscillation, *Proceedings*, EUROCON, 9.–12. September, Warschau, Polen, DOI: 10.1109/EURCON.2007.4400268.
- Lagourette B, Boned C, Saint-Guirons H *et al.* (1992): Densimeter calibration method versus temperature and pressure, *Measurement Science and Technology*, 3, 8, 699–703, DOI: 10.1088/0957-0233/3/8/002.
- Lampraia IMS & Nieto de Castro CA (2011): A new and reliable calibration method for vibrating tube densimeters over wide ranges of temperature and pressure, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 43, 4, 537–45, DOI: 10.1016/J.JCT.2010.11.002.
- Laznickova R & Huemer H (1998): Investigations on the limits of uncertainty of gas density measurements with vibrating tube densimeters, *Measurement Science and Technology*, 9, 5, 719–33, DOI: 10.1088/0957-0233/9/5/001.
- Lee K, Kim T-W, Byrne RH *et al.* (2010): The universal ratio of boron to chlorinity for the North Pacific and North Atlantic Oceans, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74, 6, 1801–11, DOI: 10.1016/J.GCA.2009.12.027.
- Le Menn M (2011): About uncertainties in practical salinity calculations, *Ocean Science*, 7, 5, 651–9, DOI: 10.5194/OS-7-651-2011.

- Lin C-W & Trusler JPM (2012): The speed of sound and derived thermodynamic properties of pure water at temperatures between (253 and 473) K and at pressures up to 400 MPa, *Journal of Chemical Physics*, 136, 9, 094511, DOI: 10.1063/1.3688054.
- Lugo L, Segovia JJ, Martin MC *et al.* (2012): An experimental setup for isobaric heat capacities for viscous fluids at high pressure – Squalane, Bis(2-ethylhexyl)sebacate and [...], *Journal of Chemical Thermodynamics*, 49, 75–80, DOI: 10.1016/J.JCT.2012.01.011.
- May EF, Tay WJ, Nania M *et al.* (2014): Physical apparatus parameters and model for vibrating tube densimeters at pressures to 140 MPa and temperatures to 473 K, *Review of Scientific Instruments*, 85, 095111, DOI: 10.1063/1.4894469.
- Marcet A (1819): On the specific gravity, and temperature of sea waters, in different parts of the ocean, and in particular seas – With some account of their saline contents, *Philosophical Transactions of the Royal Society London*, 109, 161–208, DOI: 10.1098/RSTL.1819.0014.
- Menaché M, Beauverger C & Girard G (1978): Étude de la variation de la masse volumique de l'eau (eau pure et eau de mer) en fonction de la composition isotopique [...], *Annales Hydrographiques*, 5th, 6, 3, 37–75.
- Millero FJ (1967): High precision magnetic float densimeter, *Review of Scientific Instruments*, 38, 10, 1441–4, DOI: 10.1063/1.1720558.
- Millero FJ (2010): Carbonate constants for estuarine waters, *Marine and Freshwater Research*, 61, 2, 139–42, DOI: 10.1071/MF09254.
- Millero FJ, Feistel R, Wright DG & McDougall TJ (2008): The composition of standard seawater and the definition of the reference-composition salinity scale, *Deep-Sea Research Part I*, 55, 1, 50–72, DOI: 10.1016/J.DSR.2007.10.001.
- Millero FJ, Gonzales A, Brewer P & Bradshaw A (1976): Density of North Atlantic and North Pacific deep waters, *Earth and Planetary Science Letters*, 32, 2, 468–72, DOI: 10.1016/0012-821X(76)90087-X.
- Millero FJ, Gonzalez A & Ward GK (1976): The density of seawater solutions at one atmosphere as a function of temperature and salinity, *Journal of Marine Research*, 34, 1, 61–93.
- Millero FJ & Huang F (2009): The density of seawater as a function of salinity and temperature, *Ocean Science*, 5, 2, 91–100, DOI: 10.5194/OS-5-91-2009.
- Millero FJ, Huang F, Woosley RJ *et al.* (2011): Effect of dissolved organic carbon and alkalinity on the density of Arctic Ocean waters, *Aquatic Geochemistry*, 17, 4–5, 311–26, DOI: 10.1007/S10498-010-9111-2.
- Millero FJ, Knox JH & Emmet RT (1972): A high-precision, variable-pressure magnetic float densimeter, *Journal of Solution Chemistry*, 1, 2, 173–86, DOI: 10.1007/BF01028453.
- Millero FJ, Means D & Miller C (1978): The densities of Mediterranean Sea waters, *Deep-Sea Research*, 25, 6, 563–9, DOI: 10.1016/0146-6291(78)90644-6.
- Millero FJ, Waters J, Woosley RJ *et al.* (2008): The effect of composition on the density of Indian Ocean waters, *Deep-Sea Research Part I*, 55, 4, 460–70, DOI: 10.1016/J.DSR.2008.01.006.
- Millot R, Petelet-Giraud E, Guerrot C & Negrel P (2010): Multi-isotopic composition ($\delta^7\text{Li}$ – $\delta^{11}\text{B}$ – δD – $\delta^{18}\text{O}$) of rainwaters in France – Origin and spatio-temporal characterization, *Applied Geochemistry*, 25, 10, 1510–24, DOI: 10.1016/J.APGEOCHEM.2010.08.002.

- Milton MJT, Harris PM, Smith IM *et al.* (2006): Implementation of a generalized least-squares method for determining calibration curves from data with general uncertainty structures, *Metrologia*, 43, 4, 291–8, DOI: 10.1088/0026-1394/43/4/S17.
- Niesen VG (1989): (Vapor + liquid) equilibria and coexisting densities of (carbon dioxide + *n*-butane) at 311 to 395 K, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 21, 9, 915–23, DOI: 10.1016/0021-9614(89)90150-X.
- Ohsumi T, Nakashiki T, Shitashima K & HIRAMA K (1992): Density change of water due to dissolution of carbon dioxide and near-field behavior of CO₂ from a source on deep-sea floor, *Energy Conversion and Management*, 33, 5–8, 685–90, DOI: 10.1016/0196-8904(92)90072-5.
- Östlund HG, Craig HC, Broecker WS & Spencer DW (1987): GEOSECS Atlantic, Pacific and Indian Ocean expeditions, Ed. 7, *Shorebased Data and Graphics*, National Science Foundation, Washington, D. C., Vereinigte Staaten, DOI: 10013/EPIC.43023.
- Paredes X, Fandino O, Pensado AS *et al.* (2012): Experimental density and viscosity measurements of di(2ethylhexyl)sebacate at high pressure, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 44, 1, 38–43, DOI: 10.1016/J.JCT.2011.07.005.
- Perera G, Doremus RH & Lanford W (1991): Dissolution rates of [etched, Anm. des Autors] silicate glasses in water at pH 7, *Journal of the American Ceramic Society*, 74, 6, 1269–74, DOI: 10.1111/J.1151-2916.1991.TB04096.X.
- Poisson A (1980): Conductivity/salinity/temperature relationship of diluted and concentrated standard seawater, *IEEE Journal of Oceanic Engineering*, 5, 1, 41–50, DOI: 10.1109/JOE.1980.1145442.
- Poisson A & Brunet C (1979): Équation d'état des solutions d'eau de mer normale à la pression atmosphérique, *Océanis*, 5, 651–60.
- Poisson A & Chanu C (1976): Partial molal volumes of some major ions in seawater, *Limnology and Oceanography*, 21, 6, 853–61, DOI: 10.4319/LO.1976.21.6.0853.
- Poisson A, Brunet C & Brun-Cottan JC (1980): Density of standard seawater solutions at atmospheric pressure, *Deep-Sea Research Part A*, 27, 12, 1013–28, DOI: 10.1016/0198-0149(80)90062-X.
- Poisson A, Dauphinee TM, Ross CK & Culkin F (1978): The reliability of standard seawater as an electrical conductivity standard, *Oceanologica Acta*, 1, 4, 425–33.
- Portsmouth Water Ltd. (2015): Portsmouth water – Key facts, *Broschüre*, Portsmouth Water Ltd., Vereinigtes Königreich, WEB: www.portsmouthwater.co.uk/about-us/key-facts/ (Webseite: Orange Pixel Ltd., Stand: 1. April 2015, Zugriff: 30. Juni 2016).
- Preston-Thomas H (1990): The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), *Metrologia*, 27, 1, 3–10, DOI: 10.1088/0026-1394/27/1/002.
- PTB (2010): Erklärung der PTB zur Behandlung systematischer Abweichungen bei der Berechnung der Messunsicherheit, WEB: www.ptb.de/cms/ptb/fachabteilungen/abt8/fb-84/ag-842/ (Zugriff: 30. Juni 2016).
- Reinhart FM & Jenkins JF (1972): Corrosion of materials in surface seawater after 12 and 18 months of exposure, *Technical Note*, Naval Civil Engineering Laboratory, Port Hueneme, Vereinigte Staaten, REF: N-1213.

- Robbins LL, Hansen ME, Kleypas JA & Meylan SC (2010): CO₂calc – Seawater carbon calculator, *Open-File Report*, USGS, Reston, Vereinigte Staaten, REF: 2010–1280.
- Robertson WSP (2013): Modelling and design of magnetic levitation systems for vibration isolation, *Dissertation*, Faculty of Engineering, Computer and Mathematical Sciences, University of Adelaide, Australien.
- Sanmamed YA, Dopazo-Paz A, Gonzales-Salgado D *et al.* (2009): An accurate calibration method for high pressure vibrating tube densimeters in the density interval (700 to 1600) kg m⁻³, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 41, 9, 1060–8, DOI: 10.1016/J.JCT.2009.01.007.
- Schott AG (2014): Technical glasses – Physical and technical properties, Mainz, REF: 08150.05 KN/SEI.
- Schilling G, Kleinrahm R & Wagner W (2008): Measurement and correlation of the (p, ρ, T) relation of liquid *n*-heptane, *n*-nonane, 2,4-dichlorotoluene, and bromobenzene [...], *Journal of Chemical Thermodynamics*, 40, 1095–105, DOI: 10.1016/J.JCT.2008.02.020.
- Segovia JJ, Fandino O, Lopez ER *et al.* (2009): Automated densimetric system – Measurement and uncertainties for compressed fluids, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 41, 5, 632–8, DOI: 10.1016/J.JCT.2008.12.020.
- Song Y, Chen B, Nishio M & Akai M (2005): The study on density change of carbon dioxide seawater solution at high pressure and low temperature, *Energy*, 30, 11–12, 2298–307, DOI: 10.1016/J.ENERGY.2003.10.022.
- Special Metals Corp. (2004): Inconel alloy C-276, Huntington, Vereinigte Staaten, REF: SMC-019.
- Stabinger H (1994): Density measurement using modern oscillating transducers, *Proceedings*, 3rd Conference on Weighing, Calibration and Quality Standards in the 1990s, 17.–18. Mai, Sheffield, Vereinigtes Königreich.
- Sverdrup HU, Johnson MW & Fleming RH (1942): The oceans – Their physics, chemistry, and general biology, Prentice-Hall, New York, Vereinigte Staaten.
- Tanaka M, Girard G, Davis R *et al.* (2001): Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C based on recent experimental reports, *Metrologia*, 38, 4, 301–9, DOI: 10.1088/0026-1394/38/4/3.
- TKA GmbH (2011): TKA Smart2Pure, *Broschüre*, TKA GmbH, Niederelbert.
- Trott M (2006): The Mathematica guidebook for numerics, Ed. 1, Springer, New York, Vereinigte Staaten, ISBN: 978-0-387-28814-7.
- Uchida H, Kawano T, Aoyama M & Murata A (2011): Absolute salinity measurements of standard seawaters for conductivity and nutrients, *La mer*, 49, 119–26.
- Uchida H, Aoyama M, Kayukawa Y *et al.* (2013): Developing high-quality data collection method of seawater density, 16th International Conference on the Properties of Water and Steam (16th ICPWS), 1.–16. September, London, Vereinigtes Königreich.
- UNESCO, ICES, SCOR & IAPSO-EOS-80 (1981): Background papers and supporting data on the International Equation of State of Seawater 1980, *Unesco Technical Papers in Marine Science*, 38, UNESCO, Paris, Frankreich.

- UNESCO, ICES, SCOR & IAPSO-PSS-78 (1981): Background papers and supporting data on the Practical Salinity Scale 1978, *Unesco Technical Papers in Marine Science*, 37, UNESCO, Paris, Frankreich.
- UNESCO-IOC, SCOR & IAPSO-TEOS-10 (2010): The International Thermodynamic Equation of Seawater 2010 – Calculation and use of thermodynamic properties, *IOC Manuals and Guides*, 56, UNESCO, Paris, Frankreich.
- Vaisala Oyj (2015): Vaisala combined pressure, humidity, and temperature transmitter PTU300, *Betriebsanleitung*, Vantaa, Finnland, REF: M210796EN-H.
- Wagner W & Pruß A (2002): The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31, 2, 387–535, DOI: 10.1063/1.1461829.
- Wagner W & Thol M (2015): The behaviour of IAPWS-95 from 250 to 300 K and pressures up to 400 MPa – Evaluation based on recently derived property data, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 44, 4, 1–40, DOI: 10.1063/1.4931475.
- Willink R (2007): A generalization of the Welch-Satterthwaite formula for use with correlated uncertainty components, *Metrologia*, 44, 5, 340–9, DOI: 10.1088/0026-1394/44/5/010.
- Wolf H (2008): Determination of water density – Limitations at the uncertainty level of 10^{-6} , *Accreditation and Quality Assurance*, 13, 10, 587–91, DOI: 10.1007/S00769-008-0442-2.
- Woosley RJ, Huang F & Millero FJ (2014): Estimating absolute salinity (S_A) in the world's oceans using density and composition, *Deep-Sea Research Part I*, 93, 14–20, DOI: 10.1016/J.DSR.2014.07.009.
- Yaws CL (2009): Transport properties of chemicals and hydrocarbons, Ed. 1, William Andrew Publishing, Norwich, Vereinigte Staaten, ISBN: 978-0-8155-2039-9.
- Zeebe RE & Wolf-Gladrow D (2001): CO₂ in seawater – Equilibrium, kinetics, isotopes, Ed. 1, *Oceanography Series*, Bd. 65, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, ISBN: 0-444-50946-1.
- Ziegler JG & Nichols NB (1942): Optimum settings for automatic controllers, *Transactions of the ASME*, 64, 759–68.

Anhang

A.1	Messunsicherheit	A1
A.1.1	GUM	A2
A.1.2	GUM Supplement 1	A5
A.1.3	Verifizierung	A5
A.2	Substitutionsdensimeter	A7
A.2.1	Herleitungen	A7
A.2.1.1	Nullpunktverschiebung bei Substitutionsdichtemessungen	A7
A.2.1.2	Luftsättigung abgefüllten Reinstwassers	A7
A.2.1.3	Luftsättigungskorrektur der Wasserreferenzdichte	A10
A.2.1.4	Wasserisotopenanreicherung durch Verdampfen	A10
A.2.1.5	Wägedichteabweichung durch Korrosion, Oberflächenspannung usw. ...	A11
A.2.1.6	Öltemperaturänderung infolge adiabater Volumenänderung	A12
A.2.1.7	Justierung des Hochdruckbiegeschwingerdensimeters	A13
A.2.1.8	Dämpfungskorrektur des Hochdruckbiegeschwingerdensimeters	A14
A.2.1.9	Unsicherheitsmodell der Substitutionsdichtemessung	A14
A.2.2	Daten	A16
A.3	Standardmeerwasserdichte	A17
A.3.1	Herleitungen	A17
A.3.1.1	Wasserisotopenabreicherung in Standardmeerwasser	A17
A.3.1.2	Borosilikatglasdissoziation in Standardmeerwasser	A17
A.3.1.3	Gelöster Kohlenstoff in Standardmeerwasser	A18
A.3.2	Daten	A19
A.4	Dichtezustandsgleichung	A27
A.4.1	Herleitungen	A27
A.4.1.1	Monte-Carlo-Algorithmus	A27
A.4.1.2	Kraft zwischen Spule und Permanentmagnet	A29
A.4.1.3	Schallgeschwindigkeitsdichte	A30
A.4.1.4	Thermodynamische Temperatur und ITS-90	A31
A.4.2	Daten	A32
A.5	Publikationen	A35

A.1 Messunsicherheit

Traditionell wird die Messunsicherheit mit dem Messabweichungsansatz bestimmt (BIPM-JCGM, 2010). Dieser setzt voraus, dass es einen „wahren Wert“ einer Messgröße gibt. Das Ziel einer Messung ist es, sich diesem wahren Wert anzunähern. Dabei wird unterstellt, dass Messwerte einerseits systematisch und andererseits zufällig vom wahren Wert abweichen und beides voneinander unterschieden werden kann. Der Nachteil ist das Fehlen einer Regel für die Zusammensetzung der systematischen und zufälligen Abweichungen, um die gesamte Abweichung vom wahren Wert zu bestimmen. Häufig wird deshalb eine geschätzte Abweichung als Unsicherheit angegeben (→ Abb. A.1).

Offiziell anerkannt und empfohlen wird der Messunsicherheitsansatz (BIPM-JCGM, 2010). Dieser setzt im Gegensatz zum Messabweichungsansatz nicht voraus, dass es einen wahren Wert einer Messgröße gibt. Stattdessen wird ein Intervall angenommen, in dem die Messwerte wahrscheinlich liegen. Eine Unterscheidung zwischen systematischen und zufälligen Abweichungen wird nicht vorgenommen. Der Vorteil dabei ist, dass keine Zusammensetzung der Abweichung benötigt wird. Stattdessen wird mithilfe des Satzes von Bayes das wahrscheinliche Intervall quantifiziert. Für die metrologische Rückführbarkeit der Dichtemessungen ist die Bestimmung der Messunsicherheit bzw. des wahrscheinlichen Intervalls nach dem „Leitfaden zur Bestimmung der Unsicherheit beim Messen“ (BIPM-JCGM, 2008) und seiner Supplemente vorgeschrieben.

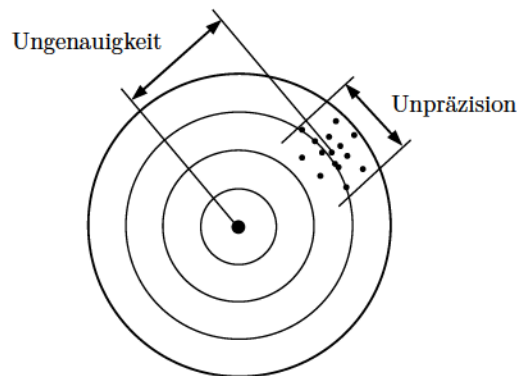


Abb. A.1. Bildliche Darstellung des Messabweichungsansatzes mit „wahren Wert“ (Mittelpunkt), systematischer (Ungenauigkeit) und zufälliger Abweichung (Unpräzision). Die systematische Abweichung ist durch die Differenz des Mittelwerts der Treffer zum wahren Wert offensichtlich. In der Messpraxis ist eine systematische Abweichung zumeist unbekannt und daher eine *Unsicherheit*. Eine bekannte systematische Abweichung ist grundsätzlich ein *Fehler*. Im Gegensatz zu einer Unsicherheit gehorcht ein Fehler nicht dem Gesetz der Unsicherheitsfortpflanzung. Bedauerlicherweise lassen sich in der Messpraxis nicht immer alle Fehler ausmerzen, da das bisweilen sehr lange dauern kann. In der Metrologie ist man grundsätzlich dazu verpflichtet (PTB, 2010).

A.1.1 GUM

Die Bestimmung der Messunsicherheit nach GUM (BIPM-JCGM, 2008) kann in die Schritte (i) Modellieren der Messung, (ii) Charakterisieren der Eingangsgrößen, (iii) Berechnen der kombinierten Unsicherheit und (iv) Berechnen und Angeben der Unsicherheit unterteilt werden.

Modellieren der Messung. Ein Unsicherheitsmodell nach dem GUM setzt sich aus einer beliebigen Anzahl von Eingangsgrößen und einer Ausgangsgröße zusammen, wobei letztere zugleich die Messgröße ist, für die die Messunsicherheit modelliert wird. Zunächst werden alle Größen zusammengetragen, die die Messung beeinflussen können. Danach sind diese Größen zu strukturieren und hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Messgröße zu bewerten. Eine Strukturierung ermöglichen z. B. Ichikawa- bzw. Fischgräten-Diagramme. Schließlich ist das mathematische Modell der Unsicherheit aufzustellen. Die allgemeine Form des Modells ist:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N), \quad (\text{A.1})$$

wobei X_1, X_2, \dots, X_N die Eingangsgrößen und Y die Ausgangs- bzw. Messgröße sind. Es ist zu beachten, dass alle Größen als Zufallsgrößen betrachtet und durch eine Unsicherheitsverteilung beschrieben werden. Für den Schätzwert y des Y gilt demnach $y = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$, wobei x_1, x_2, \dots, x_N die Schätzwerte der Eingangsgrößen sind. Zur Vereinfachung wird die Kleinschreibung sowohl für Zufallsgrößen als auch deren Schätzwerte verwendet.

Unsicherheitsverteilungen entsprechen Wahrscheinlichkeitsverteilungen in der Statistik. Die am häufigsten verwendete Unsicherheitsverteilung ist die Normal- bzw. Gaußverteilung, deren Dichtefunktion die weithin bekannte „Glockenkurve“ ist:

$$p(y) = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \sigma}} \cdot e^{-\frac{(y-\mu)^2}{2 \cdot \sigma^2}}, \quad (\text{A.2})$$

wobei μ der Erwartungswert mit der höchsten Wahrscheinlichkeit der Zufallsgröße y und σ die Standardabweichung sind. -1σ bis $+1\sigma$ und -2σ bis $+2\sigma$ besitzen die kumulierten Wahrscheinlichkeiten von 68,27 % und 95,45 %.

Charakterisieren der Eingangsgrößen. Zunächst sind für die Eingangsgrößen deren Unsicherheitsverteilungen zu bestimmen. Der GUM unterscheidet zwischen zwei Bestimmungsmethoden: Typ A entspricht einer experimentellen Bestimmung mit Wiederholungsmessungen durch den Experimentator und Typ B einer Bestimmung mithilfe von Informationen, beispielsweise Daten aus früheren Messungen, Herstellerangaben und Kalibrierdaten; der GUM enthält dazu Empfehlungen. Die Typ B-Unsicherheitsverteilungen werden in eine Normalverteilung umgerechnet, wozu die Flächen unter den Dichtefunktionen gleichgesetzt werden; der GUM enthält dazu Umrechnungsfaktoren. Die Unterscheidung der Unsicherheit in die Typen A und B ist keine Unterscheidung in eine zufällig und eine systematisch bedingte Unsicherheit o. Ä. Stattdessen ist diese Unterscheidung durch das Wissen über die Unsicherheit bedingt: *a posteriori* bzw. basierend auf eigenen Beobachtungen (Typ A) oder *a priori* basierend auf Hypothesen (Typ B). Die Typ B-Unsicherheitsberechnung wird durch den Satz von Bayes theoretisch gestützt.

Für Typ A ist zu beachten, dass die Unsicherheit eines arithmetischen Mittels \bar{y} , das aus wenigen Einzelmessungen mit der Standardabweichung des Mittels $\sigma_{\bar{y}} = \sigma/\sqrt{n}$ berechnet wurde,

eventuell zu gering berechnet wird. Das kann nach GUM ab einer Anzahl von $n = 10$ Einzelmessungen bzw. $\nu = n - 1 = 9$ Freiheitsgraden vernachlässigt werden. Wenn beispielsweise $\sigma_{\bar{y}}$ signifikant ist, aus $n = 5$ Einzelmessungen ermittelt und die geringe Anzahl nicht berücksichtigt wird, kann die Standard- bzw. erweiterte Unsicherheit in Schritt iv bis zu 14 % bzw. 44 % zu klein berechnet werden (\rightarrow Abb. A.2a). Für Typ A ist überdies zu beachten, dass die Standardabweichung einer Grundgesamtheit, die aus einer Stichprobe geschlossen wird, für $n < 5$ eventuell zu gering berechnet wird (\rightarrow Abb. A.2b). Um das zu vermeiden, sollte die Standardabweichung der Stichprobe σ_y mit dem Korrekturfaktor $k_y(\nu)$ multipliziert oder besser eine Stichprobe mit $n \geq 5$ angestrebt werden.

Berechnen der kombinierten Unsicherheit. Die kombinierte Unsicherheit wird mit dem Gesetz der Unsicherheitsfortpflanzung berechnet. Dieses besitzt im Fall unkorrelierter Eingangsgrößen die Form:

$$u_{x_1, x_2, \dots, x_N}^y = \sqrt{\sum_{i=1}^N u_{x_i}^y{}^2}, \quad (\text{A.3})$$

wobei $u_{x_i}^y = c_{x_i}^y \cdot u^{x_i}$ die kombinierte Unsicherheit des Schätzwertes y (bedingt durch die Unsicherheit des Schätzwertes x_i), $c_{x_i}^y = \partial f / \partial x_i$ die Sensitivität des y auf x_i und u^{x_i} die kombinierte Unsicherheit des x_i sind. Die Berechnung des $u_{x_i}^y$ gleicht der Berechnung mit einer Taylorreihe mit Abbruch nach dem ersten Glied. Die Hinzunahme weiterer Glieder kann durch das Auftreten nichtlinearer Terme höherer Ordnung nötig sein. Das Gesetz der Unsicherheitsfortpflanzung besitzt im Fall korrelierter Eingangsgrößen die Form:

$$u_{x_1, x_2, \dots, x_N}^y = \sqrt{\sum_{i=1}^N u_{x_i}^y{}^2 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N u_{x_i}^y \cdot u_{x_j}^y \cdot r_{x_i, x_j}}, \quad (\text{A.4})$$

wobei der Korrelationskoeffizient r_{x_i, x_j} den Grad des linearen Zusammenhangs zwischen x_i und x_j beschreibt. r_{x_i, x_j} wird nach GUM mit dem Bravais-Pearson-Korrelationskoeffizienten berechnet, sofern eine Reihe von Wertepaaren, d. h. $\{(x_{i,1}, x_{j,1}), (x_{i,2}, x_{j,2}), \dots, (x_{i,n}, x_{j,n})\}$, gegeben ist. r_{x_i, x_j} ist dann:

$$r_{x_i, x_j} = \frac{\sum_{k=1}^n (x_{i,k} - \bar{x}_i) \cdot (x_{j,k} - \bar{x}_j)}{\sqrt{\sum_{k=1}^n (x_{i,k} - \bar{x}_i)^2} \cdot \sqrt{\sum_{k=1}^n (x_{j,k} - \bar{x}_j)^2}}, \quad (\text{A.5})$$

wobei \bar{x}_i (bzw. \bar{x}_j) das arithmetische Mittel der x_i (bzw. x_j) ist.

Berechnen und Angeben der Unsicherheit. Zur Angabe der Unsicherheit eines Messwertes wird die kombinierte Unsicherheit mit dem Deckungsfaktor k multipliziert. Letzterer entstammt der Definition der Normalverteilung: Der Standardabweichung σ ist eine Wahrscheinlichkeit von $p = 68,27$ % zugeordnet, 2σ eine Wahrscheinlichkeit von 95,45 % usw. Die Unsicherheit für die Wahrscheinlichkeit von 68,27 % wird als Standardunsicherheit und die für 95,45 % als erweiterte Unsicherheit bezeichnet.

Für mehr als neun Freiheitsgrade ist die Standardunsicherheit praktisch gleich der kombinierten Unsicherheit und die erweiterte Unsicherheit folgt nach Multiplikation mit dem Deckungsfaktor $k = 2$. Für eine geringere Anzahl Freiheitsgrade ist, wie in Schritt ii erwähnt, mit einer Student- t -

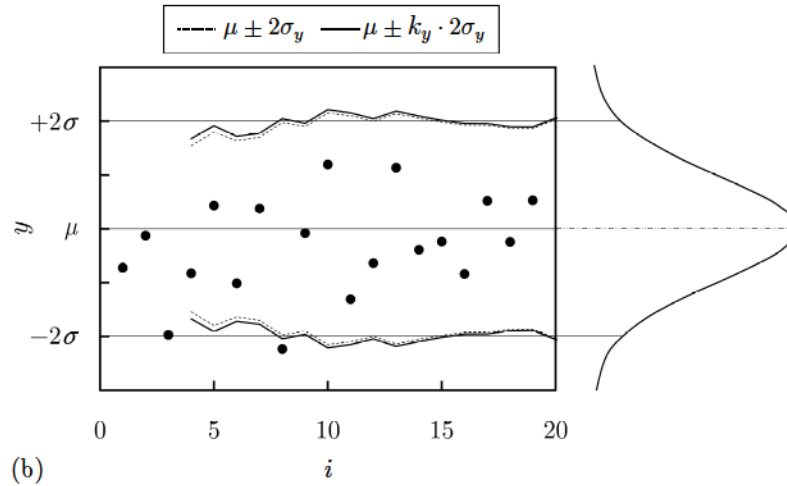
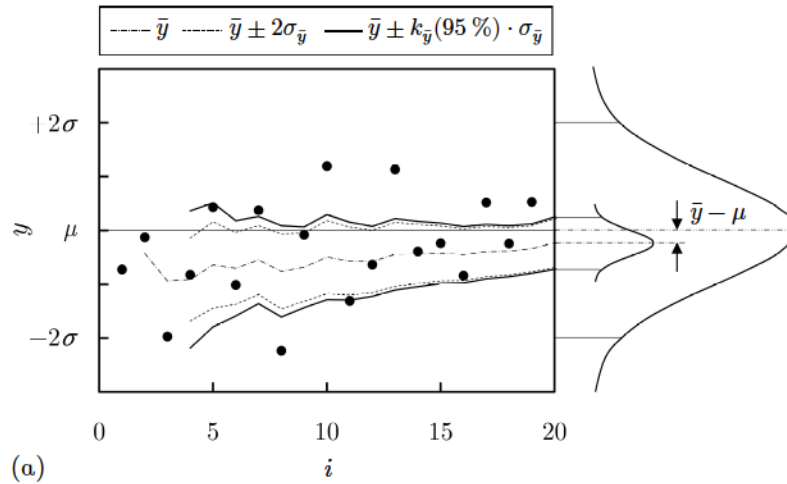


Abb. A.2. Beispielmessung der Messgröße y , deren Grundgesamtheit mit dem Erwartungswert μ und der Standardabweichung σ normalverteilt ist. *a. Standardabweichung des Mittelwertes $\sigma_{\bar{y}}$.* Mit einer Stichprobe von $n = 4$ bis 20 Messwerten wird jeweils das Intervall angegeben, in dem μ mit einer Wahrscheinlichkeit von 95,45 % liegt. Dazu wird der arithmetische Mittelwert \bar{y} bestimmt, der im Fall einer normalverteilten Grundgesamtheit jedoch t -verteilt ist. Für $n \geq 10$ geht die t -Verteilung praktisch in eine Normalverteilung über, weshalb dann das Intervall für 95,45 % durch die doppelte Standardabweichung des Mittelwertes $2\sigma_{\bar{y}}$ gegeben ist. Für $n < 10$ Messwerte ist die t -Verteilung zu berücksichtigen. Statt $2\sigma_{\bar{y}}$ gilt $k_{\bar{y}}(95,45 \%, \nu) \cdot \sigma_{\bar{y}}$, wobei $k_{\bar{y}}(95,45 \%, \nu) > k(95,45 \%) = 2$. Andernfalls wird das Intervall zu klein geschätzt. *b. Standardabweichung der Stichprobe σ_y .* Mit einer Stichprobe von $n = 4$ bis 20 Messwerten wird jeweils auf die (doppelte) Standardabweichung der Grundgesamtheit 2σ geschlossen. Dazu wird die (doppelte) Standardabweichung der Stichprobe $2\sigma_y$ berechnet, die jedoch kein erwartungstreuer Schätzer ist. Für $n \rightarrow \infty$ ist $2\sigma_y = 2\sigma$. Für $n = 4$ ist $2\sigma_y$ rund 10 % kleiner als der erwartungstreue Schätzer $k_y(3) \cdot 2\sigma_y$. Der Schätzer selbst ist dennoch 15 % kleiner als 2σ .

statt einer Normalverteilung zu rechnen. Zunächst sind die effektiven Freiheitsgrade ν_{Eff} der kombinierten Unsicherheit nach Welch-Satterthwaite zu berechnen:

$$\frac{u^4}{\nu_{\text{Eff}}} = \sum_{i=1}^N \frac{u_i^4}{\nu_i}, \quad (\text{A.6})$$

wobei $u = u_{x_1, x_2, \dots, x_N}^y$, $u_i = u_{x_i}^y$ und ν_i die Freiheitsgrade der Unsicherheit in der Eingangsgröße u^{x_i} sind. Eine Normalverteilung hat definitionsgemäß unendlich viele Freiheitsgrade, sodass betroffene Eingangsgrößen vernachlässigt werden können. Die Gleichung von Welch-Satterthwaite ist nur für unabhängige Eingangsgrößen gültig, d. h. $r_{x_i, x_j} = 0$.

Willink (2007), Kessel & Kacker (2009) und Castrup (2010) entwickelten zur Berechnung der effektiven Freiheitsgrade korrelierter Eingangsgrößen je eine erweiterte Gleichung. Die Gleichung von Castrup ist:

$$\frac{u^4}{\nu_{\text{Eff}}} = \sum_{i=1}^N \frac{u_i^4}{\nu_i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N r_{i,j}^2 \cdot \frac{u_i^2}{\nu_i} \cdot \frac{u_j^2}{\nu_j} \left(\nu_i + \nu_j + \frac{1}{2} \right) + 2 \cdot \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N r_{i,j} \cdot u_i \cdot u_j \left(\frac{u_i^2}{\nu_i} + \frac{u_j^2}{\nu_j} \right), \quad (\text{A.7})$$

wobei $r_{i,j} = r_{x_i, x_j}$ ist. Der freiheitsgradabhängige Korrekturfaktor $k_{\bar{y}}(p, \nu)$ der t -Verteilung kann aus Tabellen abgelesen werden und ist stets größer als der Deckungsfaktor $k(p)$ der Normalverteilung (für dieselbe Wahrscheinlichkeit p): $k_{\bar{y}}(\nu < \infty, p) > k_{\bar{y}}(\nu \rightarrow \infty, p) = k(p)$.

Die Angabe des Messergebnisses umfasst neben dem Messwert auch die dazugehörige Messunsicherheit. Diese wird zusammen mit der Wahrscheinlichkeit bzw. dem Deckungsfaktor angegeben. Im GUM wird auch empfohlen, die Wahrscheinlichkeiten und Freiheitsgrade der Eingangsgrößen aufzuführen, sofern die Freiheitsgrade signifikant sind. Die Messunsicherheit wird als Standardunsicherheit mit $k(68,27 \%) = 1$ oder zumeist als erweiterte Unsicherheit mit $k(95,45 \%) = 2$ angegeben.

A.1.2 GUM Supplement 1

Das GUM S1 (BIPM-JCGM, 2008) ist eine Ergänzung zur numerischen Berechnung der Messunsicherheit mit der Monte-Carlo-Methode, die Unsicherheitsverteilungen diskretisiert. Die Unsicherheitsverteilungen der Eingangsgrößen werden nicht in Normalverteilungen konvertiert. So wird berücksichtigt, dass die Verteilung der Messgröße von einer Normalverteilung abweichen kann. Nichtlineare Zusammenhänge im Unsicherheitsmodell werden genau berechnet. Derartige Zusammenhänge können die Bestimmung nach GUM unmöglich machen.

A.1.3 Verifizierung

Messungen. Die Konsistenz zweier Messungen y_1 und y_2 mit normalverteilten Unsicherheiten U^{y_1} und U^{y_2} wird verifiziert, indem die Differenz $\Delta y = y_2 - y_1$ mit der Unsicherheit in der Differenz $U^{\Delta y}$ verglichen wird (Cox, 2002):

$$\Delta y \leq U^{\Delta y}. \quad (\text{A.8})$$

Die Unsicherheit wird mit dem Gesetz der Unsicherheitsfortpflanzung für eine Wahrscheinlichkeit von 95,45 % bestimmt und ist für unkorrelierte Messungen mit normalverteilter Messunsicherheit:

$$U^{\Delta y} = \sqrt{U^{y_1^2} + U^{y_2^2}}. \quad (\text{A.9})$$

Statt $\sqrt{U^{y_1^2} + U^{y_2^2}}$ wird fälschlicherweise oft $U^{y_1} + U^{y_2}$ verwendet. Da die Summe bis zu 40 % größer ist als die Wurzelquadratsumme, wird die Wahrscheinlichkeit der Konsistenzhypothese von 95 % auf bis zu ≈ 70 % herabgesetzt: Während man sich „mit der Wurzelquadratsumme“ in 1 von 20 Fällen irrt, liegt man „mit der Summe“ in bis zu 6 von 20 Fällen falsch.

Mittel. Das arithmetische Mittel $\bar{y} = \frac{y_1 + y_2 + \dots + y_n}{n}$ kann für wiederholte oder unkorrelierte Messungen mit gleichen Messunsicherheiten gebildet werden. Für unkorrelierte Messungen mit ungleichen Messunsicherheiten wird das varianzgewichtete Mittel verwendet:

$$\frac{\bar{y}}{U^{\bar{y}}} = \sum \frac{y_i}{U^{y_i^2}}, \quad (\text{A.10})$$

wobei $1/U^{\bar{y}} = \sum 1/U^{y_i^2}$ die Unsicherheit des gewichteten Mittels ist. Die Konsistenz des Mittels mit allen Messungen kann durch einen χ^2 -Hypothesentest nachgewiesen werden.

Die Konsistenz des Mittels mit einer unkorrelierten Messung ist analog der für zwei Messungen zu verifizieren. Ist das Mittel \bar{y} von (zum Beispiel) der Messung y_1 abhängig bzw. wurde damit bestimmt, kann die Konsistenz verifiziert werden, indem das Mittel ohne diese Messung gebildet wird. Die Konsistenz des Mittels mit der Messung ist dann ebenfalls analog der für zwei Messungen zu verifizieren.

Alternativ (und verteilungsunabhängig) kann die Monte-Carlo-Methode eingesetzt werden: Die Unsicherheitsverteilungen aller y_i werden $j = 1 \dots n$ -fach diskretisiert. Dann werden die n Mittel \bar{y}_j und n Differenzen $\Delta y_{1,j} = y_{1,j} - \bar{y}_j$ errechnet. Die Unsicherheit $U^{\Delta y_1}$ für eine Wahrscheinlichkeit von 95,45 % folgt aus der Verteilung des $\Delta y_{1,j}$. Schließlich wird das Konsistenzkriterium $\Delta y_1 \leq U^{\Delta y_1}$ gebildet.

Gleichung. Zustands- und Kalibriergleichungen sind empirisch und mathematisch so zu formulieren, dass Messungen konsistent abgebildet werden. Die Konsistenz wird zumeist mit den Residuen und Messunsicherheiten verifiziert. Eine festgelegte metrologische Regel für ein Konsistenzkriterium gibt es nicht. Statistische Ansätze zur Verifizierung der Konsistenz setzen stets voraus, dass Messungen unabhängig bzw. unkorreliert und normalverteilt sind. Diese Bedingungen sind praktisch selten erfüllt.

Für Kalibriergleichungen versucht man üblicherweise durch einen χ^2 -Hypothesentest nachzuweisen, dass die Residuen eine Stichprobe einer multivariaten Normalverteilung sind (Erwartungswert $\mu =$ Kalibriergleichung, doppelte Standardabweichung $2\sigma =$ Messunsicherheit U). Dazu werden die Residuen zumeist vereinfacht mit der Messunsicherheit aufgetragen, visuell auf zufällige Verteilung um die Nulllinie inspiziert und durchgezählt (Milton *et al.*, 2006): Sind 95 % bzw. 19 der 20 Residuen kleiner als die Messunsicherheit (für eine Wahrscheinlichkeit von 95 %), wird die Kalibriergleichung als konsistent angesehen.

Noch kontroverser als die Verifizierung ist die Unsicherheit der Prognose einer Kalibriergleichung. Folgt man den theoretischen (aber unrealistischen) Voraussetzungen unabhängiger Messungen usw., ähnelt die Unsicherheit einer Prognose der eines Mittels: je mehr Messungen, desto kleiner die Unsicherheit. Erfahrungen aus der Praxis zeigen jedoch, dass die Prognoseunsicherheit sehr selten wesentlich kleiner ist als die Messunsicherheit.

A.2 Substitutionsdensimeter

A.2.1 Herleitungen

A.2.1.1 Nullpunktverschiebung bei Substitutionsdichtemessungen

In Substitutionsdichtemessungen kann es im Fall einer Nullpunktverschiebung zu einer signifikanten Abweichung kommen, die sich durch Hinzunahme der Luft als weitere Dichtereferenz korrigieren lässt (\rightarrow Abb. A.3). Die Referenzdichten $\rho_{\text{Ref}}^{\text{L}}$ und $\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}$ sind durch den zweiten Strahlensatz mit der (Substitutions-)Dichte ρ verknüpft:

$$\tan \alpha = \frac{\rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{Mes}}^{\text{L}}}{\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{Ref}}^{\text{L}}} = \frac{\rho_{\text{Mes}} - \rho_{\text{Mes}}^{\text{L}}}{\rho - \rho_{\text{Ref}}^{\text{L}}}, \quad (\text{A.11})$$

wobei α der Winkel zwischen den Strahlen und $\rho_{\text{Mes}}^{\text{L}}$, $\rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}}$ und ρ_{Mes} die gemessenen Dichten sind. Formt man die Gleichung um und setzt $\Delta\rho^{\text{L}}$, $\Delta\rho^{\text{H}_2\text{O}}$ und $\Delta\rho$ ein, resultiert:

$$\Delta\rho = (1 - \gamma) \cdot \Delta\rho^{\text{L}} + \gamma \cdot \Delta\rho^{\text{H}_2\text{O}}, \quad (\text{A.12})$$

wobei $\gamma = (\rho - \rho^{\text{L}})/(\rho^{\text{H}_2\text{O}} - \rho^{\text{L}})$ ist.

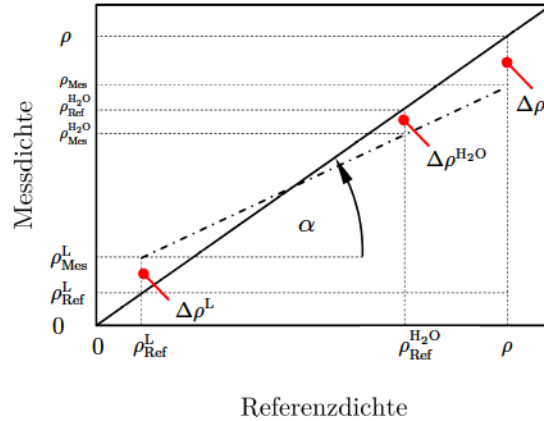


Abb. A.3. Lineare Kennlinien eines idealen Densimeters (—) und eines mit Nullpunktverschiebung (- · -). Bei einer ungleichmäßigen Nullpunktverschiebung kann die (Substitutions-)Dichte ρ signifikant abweichen, sofern nicht mit der Referenzdichte der Luft $\rho_{\text{Ref}}^{\text{L}}$ korrigiert wird. $\Delta\rho^{\text{L}} = \rho_{\text{Ref}}^{\text{L}} - \rho_{\text{Mes}}^{\text{L}}$, $\Delta\rho^{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}}$ und $\Delta\rho = \rho - \rho_{\text{Mes}}$.

A.2.1.2 Luftsättigung abgefüllten Reinstwassers

Reinstwasser diente als Dichtereferenz in den Substitutionsmessungen. Um gelöste Luft auszutreiben, wurde Wasser zum Sieden gebracht und anschließend in Glasgefäße abgefüllt, in denen es abkühlte. Beim Abfüllen wurde stets ein Luftvolumen belassen, das teilweise vom Reinstwasser absorbiert wurde. Die Luftsättigung wurde durch ein Modell des Abfüll- und Abkühlprozesses und eine Messung des Drucks im Gefäß bestimmt.

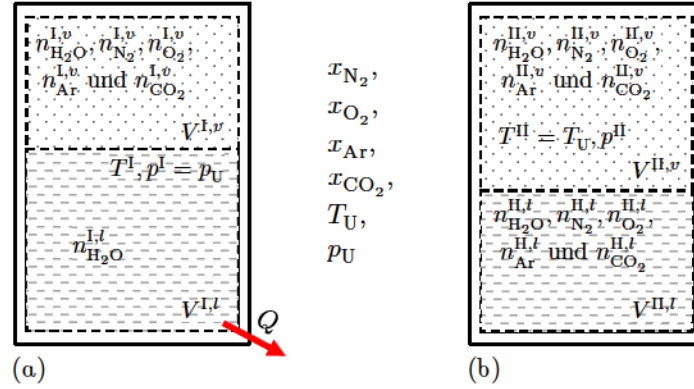


Abb. A.4. Schema eines Gefäßes, das mit siedendem Wasser gefüllt und zugleich geschlossen wurde. *a. Zustand I.* Das heiße Gefäß enthält die Flüssigphase (*l*) aus entgastem Wasser und die Gasphase (*v*) aus wassergesättigter Luft. Nach dem Schließen kühlt das Gefäß ab und das Wasser absorbiert nach und nach Luft aus der Gasphase. Die Begasung setzt sich bis zum thermischen Äquilibrium mit der Umgebung fort. *b. Zustand II.* Das abgekühlte Gefäß enthält die verkleinerte Flüssig- und die vergrößerte Gasphase. Der Druck im Gefäß ist stark unter den Atmosphärendruck gefallen, da der Wasserdampfdruck beim Abkühlen sank.

Entgasung, Abfüll- und Abkühlprozess. Siedet Wasser, entweichen nach und nach alle gelösten Gase. Siedet es in einem nicht vollständig gefüllten Gefäß, befindet sich über dem Wasser eine Gasphase aus heißer, wassergesättigter Luft. Beim Abkühlen in einem geschlossenen Gefäß steigt die Wasserdichte (\rightarrow Abb. A.4).

Zustand I. Wird das Gefäß (mit einer Kappe) sehr langsam verschlossen, ist die Öffnung zuletzt sehr klein und der Wasserpartialdruck der Gasphase $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I},v}$ entspricht näherungsweise dem Wassersättigungsdampfdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Sät}}$:

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I},v} \approx p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I,Sät}} = p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Sät}}(T^{\text{I}}). \quad (\text{A.13})$$

Da die Zusammensetzung der Umgebungsluft durch die Stoffmengenanteile x_{N_2} , x_{O_2} , x_{Ar} (Argon) und x_{CO_2} für den Umgebungsdruck p_{U} gegeben ist, folgen die Partialdrücke aus:

$$p_{\text{N}_2}^{\text{I},v} \approx x_{\text{N}_2} \cdot (p_{\text{U}} - p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I},v}) \text{ usw.} \quad (\text{A.14})$$

Aus dem Idealgasgesetz folgen die Stoffmengen der Gasphase:

$$n_{\text{N}_2}^{\text{I},v} \approx \frac{p_{\text{N}_2}^{\text{I},v} \cdot V^{\text{I},v}}{R \cdot T^{\text{I}}} \text{ usw.}, \quad (\text{A.15})$$

wobei R die Gaskonstante ist. Die Stoffmenge der Wassermoleküle in der Flüssigphase ist:

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I},l} = \frac{V^{\text{I},l} \cdot \rho^{\text{I},l}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (\text{A.16})$$

wobei $\rho^{\text{I},l} = \rho_{\text{H}_2\text{O}}(T^{\text{I}}, p_{\text{U}})$ ist, da die Flüssigphase in diesem Zustand nur aus Wasser besteht.

Zustandsänderung I–II. Für die Gase N_2 , O_2 , Ar und CO_2 gilt jeweils das Idealgasgesetz:

$$\frac{p_{N_2}^{I,v} \cdot V^{I,v}}{n_{N_2}^{I,v} \cdot T^I} \approx \frac{p_{N_2}^{II,v} \cdot V^{II,v}}{n_{N_2}^{II,v} \cdot T^{II}} \text{ usw.} \quad (\text{A.17})$$

Für die Stoffmengen der Gase gelten:

$$n_{N_2}^{I,v} = n_{N_2}^{II,v} + n_{N_2}^{II,l} \text{ usw.} \quad (\text{A.18})$$

Zustand II. Das Volumen der Gasphase $V^{II,v}$ folgt näherungsweise aus:

$$V^{II,v} \approx V^{I,v} + V^{I,l} - V_*^{II,l}, \quad (\text{A.19})$$

wobei das Volumen der Flüssigphase durch das Abkühlen verringert ist und das Kondensat aus der Gasphase vernachlässigt werden kann. Daher gilt:

$$V_*^{II,l} = \frac{m_*^{II,l}}{\rho_*^{II,l}}, \quad (\text{A.20})$$

wobei $\rho_*^{II,l} = \rho_{H_2O}(T^{II}, p_U)$ und $m_*^{II,l} = n_{H_2O}^{I,l} \cdot M_{H_2O}$ sind.

Luftsättigung. Für die Gaslöslichkeiten in Wasser gilt jeweils das Henry-Gesetz:

$$K_{N_2}^{II} = \frac{c_{N_2}^{II,l}}{p_{N_2}^{II,v}} \text{ usw.}, \quad (\text{A.21})$$

wobei an dieser Stelle angenommen werden kann, dass $c_{N_2}^{II,l} \approx n_{N_2}^{II,l}/V_*^{II,l}$ usw. Mit den Gln. A.13 bis A.21 werden die Stoffmengen der Flüssigphase $n_{N_2}^{II,l}$, $n_{O_2}^{II,l}$, $n_{Ar}^{II,l}$, $n_{CO_2}^{II,l}$ und $n_{H_2O}^{II,l}$ bestimmt. Die Volumenänderung aufgrund der Luftsättigung folgt aus:

$$\Delta V^{II,l} = n_{N_2}^{II,l} \cdot \bar{V}_{N_2}^\infty + n_{O_2}^{II,l} \cdot \bar{V}_{O_2}^\infty + n_{Ar}^{II,l} \cdot \bar{V}_{Ar}^\infty + n_{CO_2}^{II,l} \cdot \bar{V}_{CO_2}^\infty, \quad (\text{A.22})$$

wobei $\bar{V}_{N_2}^\infty$ usw. die molaren Gasvolumen in einer unendlichen Verdünnung in Wasser sind. Die Masseänderung ist:

$$\Delta m^{II,l} = n_{N_2}^{II,l} \cdot M_{N_2} + n_{O_2}^{II,l} \cdot M_{O_2} + n_{Ar}^{II,l} \cdot M_{Ar} + n_{CO_2}^{II,l} \cdot M_{CO_2}. \quad (\text{A.23})$$

Damit folgt die Dichteänderung:

$$\Delta \rho_L = \frac{m_*^{II,l} + \Delta m^{II,l}}{V_*^{II,l} + \Delta V^{II,l}} - \rho_*^{II,l}. \quad (\text{A.24})$$

Die Luftsättigung kann näherungsweise als relative Dichteänderung definiert werden:

$$\varphi \approx \frac{\Delta \rho_L}{\Delta \rho_L(T; 0,101\ 325 \text{ MPa})}, \quad (\text{A.25})$$

wobei 100 % bei einem Luftdruck von 0,101 325 MPa definiert werden.

Um die Luftsättigung zu bestimmen, werden neben $V^{I,v}$, $V^{I,l}$, T^I , T^{II} , der „trockenen Luftzusammensetzung“, T_U und p_U die Henry-Konstanten K_{N_2} , K_{O_2} , K_{Ar} und K_{CO_2} sowie die molaren Volumina in einer unendlichen Verdünnung $\bar{V}_{N_2}^\infty$, $\bar{V}_{O_2}^\infty$, \bar{V}_{Ar}^∞ und $\bar{V}_{CO_2}^\infty$ benötigt.

A.2.1.3 Luftsättigungskorrektur der Wasserreferenzdichte

Die Luftsättigung des abgefüllten und abgekühlten Reinstwassers war $\varphi_0 = 20\%$ bei 20 °C . Das entsprach der Dichtedifferenz $\Delta\rho_L(20\text{ °C}, 20\%) = -0,49\text{ g m}^{-3}$. Die gemessene Dichtedifferenz zwischen Wasser mit $\varphi = 100\%$ und $\varphi_0 = 20\%$ Luftsättigung wurde approximiert durch:

$$\frac{\Delta\rho(20\text{ °C}, t)}{\text{g m}^{-3}} = \sum_{i=0}^5 a_i \cdot \frac{t}{\text{h}}, \quad (\text{A.26})$$

wobei t die Messzeit sowie $a_0 = 2,10 \times 10^0$, $a_1 = 2,87 \times 10^{-2}$, $a_2 = -5,85 \times 10^{-3}$, $a_3 = -3,33 \times 10^{-4}$, $a_4 = 2,37 \times 10^{-5}$ und $a_5 = -3,28 \times 10^{-7}$ waren. Die Dichtedifferenz zwischen Wasser mit $\varphi_0 = 20\%$ und 0% Luftsättigung während der Messzeit war:

$$\Delta\rho_L^*(20\text{ °C}, t) = \Delta\rho_L(20\text{ °C}, 20\%) + (\Delta\rho(20\text{ °C}, t) - \Delta\rho(20\text{ °C}, 0\text{ h})). \quad (\text{A.27})$$

Der Luftgehalt während der Messzeit war näherungsweise:

$$\varphi(20\text{ °C}, t) \approx 100\% + \frac{\Delta\rho(20\text{ °C}, t)}{\Delta\rho(20\text{ °C}, 0\text{ h})} \cdot (20\% - 100\%), \quad (\text{A.28})$$

wobei sich nach 20 h eine Luftsättigung von 100% einstellte. Die Luftsättigung für andere Temperaturen war näherungsweise:

$$\frac{\varphi(T, t)}{\varphi(20\text{ °C}, t)} \approx \frac{x_{\text{N}_2}(20\text{ °C})}{x_{\text{N}_2}(T)}, \quad (\text{A.29})$$

wobei x_{N_2} der Stoffmengenanteil des Stickstoffs bei 100% Luftsättigung nach Harvey *et al.* (2005) war. Wurde die Wassertemperatur im Biegeschwinger geändert, kam es unter Luftabschluss entweder zu einer Unter- ($T < 20\text{ °C}$) oder Übersättigung mit Luft ($T > 20\text{ °C}$). Da sich bei der Übersättigung keine Luftblasen bildeten (gemessen wurde innerhalb von 15 min, beobachtet mehrere Stunden), folgte die Dichtedifferenz für $T \neq 20\text{ °C}$ aus:

$$\Delta\rho_L^*(T, t) \approx \varphi(T, t) \cdot \Delta\rho_L(T) \cdot \frac{\Delta\rho_L^*(20\text{ °C}, 0\text{ h})}{\Delta\rho_L(20\text{ °C})}, \quad (\text{A.30})$$

wobei $\Delta\rho_L$ ebenfalls nach Harvey *et al.* (2005) berechnet wurde.

A.2.1.4 Wasserisotopenanreicherung durch Verdampfen

Isotopenfraktionierung. In einem geschlossenen System mit konstanter Temperatur ist die Häufigkeit des Wasserstoff- (^1H bzw. H und ^2H bzw. D) und Sauerstoffisotope (^{16}O , ^{17}O und ^{18}O) des Wassers in der Flüssig- und Gasphase unterschiedlich. Die Häufigkeit eines Isotops in der Flüssig- (l) relativ zur Gasphase (v) wird mithilfe des Fraktionierungsfaktors α beschrieben. Dieser ist für Deuterium:

$$\alpha_{\text{D}} = \frac{n_{\text{D}}^l/n_{\text{H}}^l}{n_{\text{D}}^v/n_{\text{H}}^v}, \quad (\text{A.31})$$

wobei n die Stoffmenge ist. n_{D}^l ist beispielsweise die Stoffmenge der Moleküle mit Deuterium in der Flüssigphase.

Isotopenanreicherung. Wird aus der Gasphase des geschlossenen Systems in sehr langen Zeitabständen wiederholt eine sehr kleine Stoffmenge mit der Zusammensetzung der Gasphase entnommen, verdampft bei (nahezu) konstanter Temperatur ein Teil der Moleküle aus der

Flüssigphase in die Gasphase nach. Die infinitesimalen Stoffmengenänderungen des D und H in der Flüssig- und Gasphase sind dann verknüpft durch $dn_D^v = -dn_D^l$ und $dn_H^v = -dn_H^l$. Für das Verhältnis D zu H in der Gasphase folgt somit $n_D^v/n_H^v = dn_D^l/dn_H^l$ für $n^v \ll n^l$. Setzt man diese Gleichung in Gl. A.31 ein, formt um und integriert vom Beginn (Zustand I) bis zum Ende der Verdampfung (Zustand II) resultiert:

$$\frac{n_D^{\text{II}}}{n_D^{\text{I}}} = \alpha_D \sqrt{\frac{n_H^{\text{II}}}{n_H^{\text{I}}}}, \quad (\text{A.32})$$

wobei sich alle angegebenen Stoffmengen auf die Flüssigphase beziehen. Die Wasserisotopenzusammensetzung wird mit der Isotopenanreicherung δ relativ zu VSMOW angegeben. In diesem Fall ergibt Gl. A.32 nach dem Einsetzen des δ_D und Umformen:

$$\frac{\delta_D^{\text{II}} + 1}{\delta_D^{\text{I}} + 1} = \left(\frac{n_H^{\text{II}}}{n_H^{\text{I}}} \right)^{\frac{1-\alpha_D}{\alpha_D}}. \quad (\text{A.33})$$

Analoges gilt für Sauerstoff. Da die Fraktionierungsfaktoren für D und ^{18}O größer als 1 sind, reichern sich bei einer Verdampfung ohne Kondensatrückführung die schweren Isotope im flüssigen Wasser an, wodurch dessen Dichte exponentiell ansteigt.

A.2.1.5 Wägedichteabweichung durch Korrosion, Oberflächenspannung usw.

Kräftegleichgewicht. Der eingetauchte Senkkörper wird durch die Summe der Gewichtskräfte $\sum F_G$, die Summe der Auftriebskräfte $\sum F_A$, die Oberflächenspannungskraft F_σ und die Haltekraft der Waage F_H im Gleichgewicht gehalten:

$$\sum F_G - \sum F_A + F_\sigma - F_H = 0 \text{ N}, \quad (\text{A.34})$$

$$\begin{aligned} \sum F_G &= m_K \cdot g + m_D \cdot g + m_H \cdot g, \\ \sum F_A &= \rho \cdot V_K \cdot g + \rho_L \cdot A \cdot \Delta z_L \cdot g + \rho \cdot A \cdot \Delta z \cdot g + \rho \cdot V_H \cdot g, \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

$$F_\sigma = \pi \cdot d \cdot \sigma \cdot \cos \alpha \quad \text{und} \quad F_H = W \cdot g,$$

wobei m_K die Masse des Senkkörpers, m_D des Drahts und m_H der Aufnahme, V_K das Volumen des Senkkörpers und V_H der Aufnahme, $A = \pi/4 \cdot d^2$ die Querschnittsfläche und d der Durchmesser des Drahts, Δz_L die Drahtlänge in Luft und Δz in Flüssigkeit, ρ_L die Luft- und ρ die Flüssigkeitsdichte, σ die Oberflächenspannung, α der Kontaktwinkel der Grenzfläche Flüssigkeit–Luft und W die Ablesung der Waage sind. Letztere ist theoretisch:

$$W = \frac{F_\sigma}{g} + m_D + m_H + m_K - (V_H + V_K + A \cdot \Delta z) \cdot \rho - A \cdot \Delta z_L \cdot \rho_L. \quad (\text{A.36})$$

Nimmt man an, dass die experimentellen g^* , D^* , σ^* usw. gleich den theoretischen g , D , σ usw. sind, kann aus einer Ablesung der Waage auf die Flüssigkeitsdichte rückgeschlossen werden. Die rückgeschlossene Wägeflüssigkeitsdichte ρ^* ist:

$$\rho^* = \frac{\frac{F_\sigma}{g} + m_D + m_H + m_K - W - A \cdot \Delta z_L \cdot \rho_L}{V_H + V_K + A \cdot \Delta z}. \quad (\text{A.37})$$

Die Schätzung der Messunsicherheit in ρ^* beinhaltet die Schätzung der Unsicherheit in den Annahmen. Die Schätzung der Abweichung durch Korrosion, Oberflächenspannung usw. beinhaltet die willkürliche Manipulation der Annahmen.

Korrosion. Korrodiert ein Körper, verliert er an Masse. Der Masseverlust führt zu einer Verkleinerung der Senkkörpermasse $m_K - \Delta m_K$ und des Senkkörpervolumens $V_K - \rho_K/\Delta m_K$, wobei ρ_K die Senkkörperdichte ist. Die Dichteabweichung durch Korrosion ist:

$$\rho^* - \rho = (\rho_K - \rho) \cdot \frac{\Delta m_K}{m_K}, \quad (\text{A.38})$$

wobei ρ^* die abweichende, rückgefolgte und ρ die „wahre“ Dichte sind. Für den Masseverlust $\Delta m_K = 2,3 \text{ mg}$, $\rho_K \approx 2330 \text{ kg m}^{-3}$ und $m_K = 0,23 \text{ kg}$ beträgt $\rho^* - \rho = 13,0 \text{ g m}^{-3}$.

Oberflächenspannung. Wird die Oberflächenspannung in einer Wägedichtemessung ignoriert oder nicht beachtet, ist die Dichteabweichung:

$$\rho^* - \rho = -\frac{\pi \cdot d \cdot \sigma \cdot \cos \alpha}{g \cdot V_K}. \quad (\text{A.39})$$

Für eine saubere, hydrophile Drahtoberfläche sind $0^\circ \leq \alpha \leq 10^\circ$ und $\cos \alpha \approx 1$; die rückgefolgte bzw. gemessene Dichte ist kleiner als die wahre Dichte. Für eine saubere, hydrophobe Drahtoberfläche sind $180^\circ \geq \alpha \geq 170^\circ$ und $\cos \alpha \approx -1$; die gemessene Dichte ist größer als die wahre Dichte. Für $V_K = 43 \text{ mL}$, $d = 50 \text{ }\mu\text{m}$ und $\sigma = 30 \text{ mN m}^{-1}$ und eine saubere, hydrophobe Drahtoberfläche ist $\rho^* - \rho = 10 \text{ g m}^{-3}$. Ist die Drahtoberfläche nicht sauber, kann α jeden Winkel annehmen – zufällig oder systematisch, reproduzierbar oder nicht.

Luftblase. Haftet eine Luftblase am Senkkörper, sind $\sum F_G = \dots + m_B \cdot g$ und $\sum F_A = \dots + \rho \cdot V_B \cdot g$. Die Dichteabweichung ist:

$$\rho^* - \rho = \frac{V_B}{V_K} \cdot (\rho - \rho_L), \quad (\text{A.40})$$

wobei für eine kugelförmige Luftblase $V_B = \pi/6 \cdot d^3$ ist. Für $V_K = 43 \text{ mL}$ und $d = 1 \text{ mm}$ ist $\rho^* - \rho = 12 \text{ g m}^{-3}$.

A.2.1.6 Öltemperaturänderung infolge adiabater Volumenänderung

Für die Substitutionsdichtemessungen wurde der Druck durch eine Spritzenpumpe erhöht. Eine Dazu wurde eine Druckspindel angesteuert, die einen Kolben in einem mit Öl gefüllten Druckzylinder antrieb. Bei einer Verdichtung (oder Expansion) erhöhte (oder verringerte) sich die Öltemperatur. Der Druckzylinder wurde als geschlossenes, adiabates System angesehen, dessen Volumen durch den Kolben reibungsfrei verringert wurde. Da Ausdehnung $(\partial v/\partial T)_p$ und Wärmekapazität c_p als konstant angenommen wurden, stand die Temperatur T_2 (nach) zur Temperatur T_1 (vor der Verdichtung) im Verhältnis:

$$\frac{T_2}{T_1} \approx e^{\frac{(\partial v/\partial T)_p \cdot (p_2 - p_1)}{c_p}}. \quad (\text{A.41})$$

Für das Hydrauliköl Bis(2-Ethylhexyl)Sebacat bei 20°C und 300 bar waren $(\partial v/\partial T)_p = 8,793 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Paredes *et al.*, 2012) und $c_p = 1,9 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (Lugo *et al.*, 2012). Die Öltemperatur stieg nach einer Verdichtung von 1 bar auf 700 bar um $\approx 10^\circ\text{C}$.

A.2.1.7 Justierung des Hochdruckbiegeschwingersdensimeters

Die Modellierung des Hochdruckbiegeschwingers basiert im Gegensatz zu den auf Gl. 3.5 beruhenden Ansätzen des Schrifttums auf Gl. 3.6. Mit dem Näherungsterm $A_4 \cdot \tau^4$ der Gl. 3.6 wird u. a. modelliert, dass der Biegeschwinger an einer endlichen Gegenmasse befestigt ist (Stabinger, 1994). Die Koeffizienten A_0 , A_2 und A_4 werden umgeformt:

$$A_0 = \frac{\text{Konst.}}{V(T, p)}, \quad A_2 = \frac{\text{Konst.}}{f(T, p)} \quad \text{und} \quad A_4 = \text{Konst.}, \quad (\text{A.42})$$

wobei „Konst.“ allgemein für Konstanten steht. Die Koeffizienten sind dann:

$$A_0 = \left[\frac{A_0(T, p)}{A_0(T, p_0)} \right] \cdot A_0(T, p_0) = \delta A_0 \cdot A_0^0, \quad (\text{A.43})$$

$$A_2 = \left[\frac{A_2(T, p)}{A_2(T, p_0)} \right] \cdot A_2(T, p_0) = \delta A_2 \cdot A_2^0 \quad \text{und} \quad (\text{A.44})$$

$$A_4 = a_{4,0}, \quad (\text{A.45})$$

wobei A_0^0 und A_2^0 die Änderung des jeweiligen Koeffizienten mit der Temperatur bei dem Atmosphärendruck p_0 sowie δA_0 und δA_2 die Änderung des jeweiligen Koeffizienten mit dem Druck relativ zu p_0 beschreiben. Die Koeffizienten A_0^0 und A_2^0 werden approximiert durch:

$$A_0^0 = \sum_{i=0}^2 a_{0,i}^0 \cdot T^i \quad \text{und} \quad A_2^0 = \sum_{i=0}^2 a_{2,i}^0 \cdot T^i, \quad (\text{A.46})$$

wobei $a_{0,i}^0$ und $a_{2,i}^0$ anzupassende Koeffizienten sind. Der Koeffizient δA_0 meint die relative Änderung des Fluidvolumens V im Biegeschwinger, der als Hohlzylinder mit der Länge L und dem inneren Radius r modelliert wird:

$$\delta A_0 = \left[\frac{V(T, p)}{V(T, p_0)} \right]^{-1} = \left[\frac{L(T, p)}{L(T, p_0)} \right]^{-1} \cdot \left[\frac{r(T, p)}{r(T, p_0)} \right]^{-2} = \delta L_0^{-1} \cdot \delta r_0^{-2}. \quad (\text{A.47})$$

δL_0 und δr_0 können von Lamé's Gleichungen für einen geschlossenen, dickwandigen Hohlzylinder mit dem internen Druck $\Delta p = p - p_0$ abgeleitet werden (Hearn, 1997):

$$\delta L_0 \approx \frac{L(T_0, p)}{L(T_0, p_0)} = 1 + \Delta p \cdot \frac{r_0^2}{E} \cdot \frac{1 - 2 \cdot \nu}{R_0^2 - r_0^2} \quad \text{und} \quad (\text{A.48})$$

$$\delta r_0 \approx \frac{r(T_0, p)}{r(T_0, p_0)} = 1 + \Delta p \cdot \frac{(1 + \nu) \cdot R_0^2 + (1 - 2 \cdot \nu) \cdot r_0^2}{E \cdot (R_0^2 - r_0^2)}, \quad (\text{A.49})$$

wobei r_0 und R_0 der innere und äußere Radius des Hohlzylinders im Referenzzustand, ν die Querdehnungszahl und E der Elastizitätsmodul sind. Lediglich die Materialeigenschaften und Querschnittsgeometrie werden zur Bestimmung der Geometrieverhältnisse δL_0 und δr_0 benötigt. Der Koeffizient δA_2 wird durch ein Polynom angenähert. Da δA_2 die Änderung des A_2 mit dem Druck relativ zu $A_2(p_0)$ meint, muss $\delta A_2(p_0) = 1$ sein. δA_2 ist deshalb:

$$\delta A_2 = 1 + \Delta p \cdot \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^{2-i} \delta a_{i,j} \cdot T^i \cdot \Delta p^j, \quad (\text{A.50})$$

wobei $\delta a_{i,j}$ anzupassende Koeffizienten sind.

A.2.1.8 Dämpfungskorrektur des Hochdruckbiegeschwingerdensimeters

Das Biegeschwingerdensimeter HP wurde für Atmosphärendruck mit *n*-Nonan, Reinstwasser und 2,4-Dichlortoluol und für Hochdruck lediglich mit Reinstwasser justiert. Die Dämpfung durch die jeweilige Viskosität wurde dabei nicht berücksichtigt. Die Viskositäten des Reinstwassers und 2,4-Dichlortoluols betragen 1,0 mPa s und 2,3 mPa s bei 20 °C (Yaws, 2009). Die Dichte für Atmosphärendruck wurde bei 998 kg m⁻³ und 1250 kg m⁻³ um 5,1 g m⁻³ und 11,6 g m⁻³ zu groß einjustiert, da das Densimeter keine Dämpfungskorrektur besaß. Nahm man für diese Differenzen eine lineare Abhängigkeit von der Dichte an, folgte für die Standardmeerwasserdichte 1025 kg m⁻³ eine Abweichung von +5,3 g m⁻³.

Die Viskosität des Standardmeerwassers mit 35 ‰ betrug 1,1 mPa s. Die Dämpfungskorrektur ohne Berücksichtigung der Justierung wäre somit −5,5 g m⁻³ gewesen. Wäre die Standardmeerwasserdichte ohne Substitution gemessen worden, hätte die Dichte daher um −0,2 g m⁻³ korrigiert werden müssen. Wäre die Standardmeerwasserdichte mit Substitution gemessen worden, hätte sich derselbe Wert ergeben, da die Justierung mit Wasser durchgeführt worden war. Die identische Rechnung für 5 °C ergab −0,4 g m⁻³.

Da sich die Viskositäten des Standardmeerwassers und Wassers zwischen dem Atmosphären- und Höchstdruck von 65 MPa um weniger als 0,01 mPa s änderten, war auch für Hochdruck keine signifikante Änderung der Dämpfungskorrektur zu erwarten.

A.2.1.9 Unsicherheitsmodell der Substitutionsdichtemessung

Ansatz. Das Messunsicherheitsmodell wurde ausgehend von der Grundannahme der Substitutionsmethode hergeleitet, nach der sich Abweichungen in der Messung der Periodendauer, der Temperatur, des Drucks usw. auf die Dichtemessung gleich auswirkten, da die Wasser- und Standardmeerwasserdichte gleiche Wirkungen auf das Densimeter ausübten. Aus dieser Grundannahme resultierte:

$$\Delta\rho_{\text{Subs}} = \rho_{\text{Subs}} - \rho_{\text{Mes}} = \rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}} = \Delta\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}, \quad (\text{A.51})$$

wobei ρ_{Subs} und ρ_{Mes} die Substitutions- und Messdichte des Standardmeerwassers sowie $\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}$ und $\rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}}$ die Referenz- und Messdichte des Wassers waren.

Ähnlichkeit der Wasserreferenz während Messung und Berechnung. Der Zustand der Wasserreferenz während der Messung konnte sich vom Zustand, für den die Referenzdichte angenommen wurde, unterscheiden. Dadurch wäre eine Abweichung in $\Delta\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}$ hervorgerufen worden. Eine mögliche Abweichung resultierte aus der Differenz zwischen der Messtemperatur T und der Temperatur T^* , für die die Wasserreferenzdichte berechnet wurde: Die Abweichung in $\Delta\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}$ wäre $\approx \rho \cdot \alpha \cdot (T - T^*)$ gewesen, wobei α der thermische Ausdehnungskoeffizient war. Eine weitere mögliche Abweichung ergab sich aus der Differenz zwischen dem Messdruck p und dem angenommenen Druck p^* : Die Abweichung in $\Delta\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}$ wäre $\approx \rho \cdot \gamma \cdot (p - p^*)$ gewesen, wobei γ die Kompressibilität war. Analoge Abweichungen erwachsen aus den Luftsättigungen φ und φ^* , den Deuteriumanreicherungen δ_{D} und δ_{D}^* sowie den Sauerstoff-18-Anreicherungen δ_{18} und δ_{18}^* . Die Gesamtabweichung $\delta\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}$ in $\Delta\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}$ war:

$$\delta\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}} \approx \rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}(T, p, \varphi, \delta_{\text{D}}, \delta_{18}) - \rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}(T^*, p^*, \varphi^*, \delta_{\text{D}}^*, \delta_{18}^*), \quad (\text{A.52})$$

wobei $\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}(T, p, \dots, \delta_{18})$ und $\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}(T^*, p^*, \dots, \delta_{18}^*)$ die Wasserreferenzdichten im Mess- und Berechnungszustand waren. Da die Messungen des T, p usw. benutzt wurden, um die Referenzdichte zu berechnen, resultierte die mögliche Gesamtabweichung $\delta\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}$ aus den Messunsicherheiten u^T, u^p usw. Im Modell wurde $\delta\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}$ berücksichtigt, indem $\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}(T, p, \varphi, \delta_{\text{D}}, \delta_{18})$ mit $T = T^* + u^T, p = p^* + u^p$ usw. berechnet wurde. Das Modell bzw. Gl. A.51 wurde erweitert zu:

$$\rho_{\text{Subs}} - \rho_{\text{Mes}} = \rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}} - \left(\rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}} + \delta\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}} \right). \quad (\text{A.53})$$

Ähnlichkeit des Standardmeerwassers während Messung und Berechnung. In den Substitutionsdichtemessungen wurde $\Delta\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}$ verwendet, um die Standardmeerwasserdichte ρ_{Mes} zu korrigieren, wobei Berechnungstemperatur und -druck gleich Messtemperatur und -druck waren. Die Abweichung in $\Delta\rho_{\text{Subs}}$, die aus der Temperatur- und Druckunsicherheit resultierte, war (analog zu Gl. A.52):

$$\delta\rho_{\text{Subs}} \approx \rho(T, p) - \rho(T^*, p^*), \quad (\text{A.54})$$

wobei $\rho(T, p)$ die Standardmeerwasserdichte mit $T = T^* + u^T$ und $p = p^* + u^p$ war. Gl. A.53 wurde erweitert zu:

$$\rho_{\text{Subs}} = \rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}} - \left(\rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}} + \delta\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}} \right) + \rho_{\text{Mes}} + \delta\rho_{\text{Subs}}. \quad (\text{A.55})$$

Wasserreferenzdichte. $\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}}$ wurde bestimmt aus:

$$\rho_{\text{Ref}}^{\text{H}_2\text{O}} = \rho_0^{\text{H}_2\text{O}}(T^*, p^*) \cdot \delta\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}, \quad (\text{A.56})$$

wobei $\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}$ durch Gl. 3.12 vorgegeben war und $\delta\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}$ verwendet wurde, um die Isotopenzusammensetzung und Luftsättigung zu beachten:

$$\delta\rho_0^{\text{H}_2\text{O}} = 1 + \frac{\Delta\rho_{\text{Iso}}^{\text{H}_2\text{O}}(\delta_{\text{D}}^*, \delta_{18}^*)}{\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}(3,98 \text{ °C}, 101 \text{ 325 Pa})} + \frac{\Delta\rho_{\text{L}}^{\text{H}_2\text{O}}(T^*, \varphi^*)}{\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}(T^*, 101 \text{ 325 Pa})}, \quad (\text{A.57})$$

wobei $\Delta\rho_{\text{L}}^{\text{H}_2\text{O}}$ und $\Delta\rho_{\text{Iso}}^{\text{H}_2\text{O}}$ durch die Gln. 3.13 und 3.15 festgelegt waren.

Messdichten. Die Justierung trug zur Messunsicherheit in der Substitutionsdichte bei. Der Unsicherheitsbeitrag der Justierung stieg mit der Dichtedifferenz zwischen Standardmeerwasser und Wasser und wurde abgeschätzt, da das Verfahren zur Grundjustierung des Atmosphärendruckdensimeters nicht offengelegt war. Dazu wurde angenommen, dass die Unsicherheiten der Messdichten des Standardmeerwassers und Wassers gleich sind: $u^{\rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}}} = u^{\rho_{\text{Mes}}} = 2,5 \text{ g m}^{-3}$. Da die Messungen mit demselben Densimeter durchgeführt wurden, wurde der Korrelationskoeffizient r nahe 1 geschätzt: $r \approx \rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}} / \rho_{\text{Mes}}$.

Für das Hochdruckdensimeter wurde der Unsicherheitsbeitrag der Justierung unter der Annahme abgeschätzt, dass die Unsicherheiten in den Messdichten gleich den Residuenstandardabweichungen der Justierung mit Wasser waren: $u^{\rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}}} = u^{\rho_{\text{Mes}}} = \sigma$. Der Korrelationskoeffizient wurde gleich dem für Atmosphärendruck angenommen.

Wiederholbarkeiten. Die Beiträge der Wiederholbarkeiten in $\rho_{\text{Mes}}, \rho_{\text{Mes}}^{\text{H}_2\text{O}}, T, p, \varphi, \delta_{\text{D}}$ und δ_{18} wurden mit wiederholten Substitutionsdichtemessungen abgeschätzt. Wegen des großen Zeitaufwands wurden nur wenige Wiederholungsmessungen durchgeführt. Da die Abschätzung der Wiederholbarkeit aus wenigen Messungen unsicher war, wurde die Stichprobe konservativ als t -verteilt angenommen und statt k_y der Korrekturfaktor $k_{\bar{y}}$ verwendet.

A.2.2 Daten

Tab. A.1. Technische Daten des Densimeters 5000 M (Anton Paar GmbH, 2012).

	Dichte	Temperatur	Druck ^a
Messbereich	0 kg m ⁻³ bis 3000 kg m ⁻³	0 °C bis 100 °C	0 bar bis 10 bar
Ungenauigkeit ^b	bis 5 g m ⁻³	10 mK	—
Unpräzision ^c	1 g m ⁻³	1 mK	—
Unsicherheit ^d	bis 5 g m ⁻³	10 mK	—

^a Ein installierter Luftdrucksensor wird für Schnelljustierungen verwendet.

^b Dichteungenauigkeit wird als doppelte Residuenstandardabweichung der Grundjustierung 2σ verstanden. Temperaturungenauigkeit wird als Unsicherheit verstanden.

^c Unpräzision meint die Wiederholbarkeit in Form der doppelten Standardabweichung 2σ .

^d Unsicherheit einer Messung an Standardmeerwasser bei 20 °C berechnet mit $(u^p)^2 \approx (u_{\text{Gen}}^p)^2 + (u_{\text{Prä}}^p)^2 + (\alpha \cdot \rho \cdot u^T)^2 + (\gamma \cdot \rho \cdot u^p)^2$, wobei u_{Gen}^p die Ungenauigkeit, $u_{\text{Prä}}^p$ die Unpräzision, α der thermische Ausdehnungskoeffizient, u^T die Temperaturunsicherheit, γ die Kompressibilität und $u^p = 10$ mbar die Druckunsicherheit sind.

Tab. A.2. Technische Daten des Densimeters HP (Anton Paar GmbH, 2011).

	Dichte	Temperatur	Druck ^a
Messbereich	0 kg m ⁻³ bis 3000 kg m ⁻³	-10 °C bis 200 °C	0 bar bis 700 bar
Ungenauigkeit ^b	bis 100 g m ⁻³	50 mK	—
Unpräzision ^c	10 g m ⁻³	10 mK	—
Unsicherheit ^d	bis 100 g m ⁻³	50 mK	—

^d Unsicherheit einer Messung an Standardmeerwasser bei 20 °C und 70 MPa berechnet mit $(u^p)^2 \approx (u_{\text{Gen}}^p)^2 + (u_{\text{Prä}}^p)^2 + (\alpha \cdot \rho \cdot u^T)^2 + (\gamma \cdot \rho \cdot u^p)^2$, wobei $u^p = 1$ bar ist. Die Ungenauigkeit beinhaltet zum Teil bereits die Unpräzision sowie Temperatur- und Druckunsicherheit.

Tab. A.3. Dimensionen und mechanische Eigenschaften des Biegeschwingers des Densimeters HP.

Größe	Wert	Unsicherheit	Referenz
Außenradius ^a R	1590 μm	20 μm	Hofer G, Anton Paar GmbH (persönliche Korrespondenz, 2014)
Wandstärke ^a	300 μm	20 μm	Hofer G, Anton Paar GmbH (persönliche Korrespondenz, 2014)
Elastizitätsmodul ^{a,b} E	205 GPa	20 GPa ^c	Special Metals Corp. (2004)
Querdehnungszahl ^{a,b} ν	0,307	0,030 ^c	Special Metals Corp. (2004)

^a Hastelloy C-276 bei 20 °C und 0,1 MPa. ^b Als konstant angenommen. ^c Werte sind geschätzt.

Tab. A.4. Technische Daten des Barometers 300 (Vaisala Oyj, 2015).

	Druck	Temperatur	Relative Feuchte
Messbereich	500 hPa bis 1100 hPa	-40 °C bis 60 °C	0 % bis 100 %
Unsicherheit ^a	0,1 hPa	0,2 °C	2 %

^a Angaben beziehen sich auf eine Messung mit einem neuwertigen Gerät und Drucksensor der Klasse A bei 20 °C.

Tab. A.5. Technische Daten des Manometers RPM4 (Fluke Corp., 2007).

Sensor	A14M	A70M
Messbereich	0,1 MPa bis 14 MPa	0,1 MPa bis 70 MPa
Unsicherheit ^a	0,013 % für $0,1 \text{ MPa} \leq p \leq 4 \text{ MPa}$ 0,55 kPa für $4 \text{ MPa} < p \leq 14 \text{ MPa}$	0,013 % für $0,1 \text{ MPa} \leq p \leq 20 \text{ MPa}$ 2,73 kPa für $20 \text{ MPa} < p \leq 70 \text{ MPa}$

^a Angaben beziehen sich auf eine Messung mit einem maximal ein Jahr alten Gerät.

A.3 Standardmeerwasserdichte

A.3.1 Herleitungen

A.3.1.1 Wasserisotopenanreicherung in Standardmeerwasser

Die Deuteriumanreicherung in Standardmeerwasser ist:

$$\delta_D = \frac{(n_D/n_H)}{(n_D/n_H)_{\text{VSMOW}}} - 1, \quad (\text{A.58})$$

wobei n die jeweilige Stoffmenge darstellt. Werden Standardmeerwasser und Wasser gemischt, folgt die Deuteriumanreicherung des verdünnten Standardmeerwassers δ_D^* nach (i) Umstellen nach n_D und $n_D^{\text{H}_2\text{O}}$, (ii) Einsetzen in $n_D^* = n_D + n_D^{\text{H}_2\text{O}}$ und (iii) nochmaligem Umstellen:

$$\delta_D^* = \frac{(\delta_D + 1) \cdot n_H + (\delta_D^{\text{H}_2\text{O}} + 1) \cdot n_H^{\text{H}_2\text{O}}}{n_H^*} - 1, \quad (\text{A.59})$$

wobei $n_H^{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot m^{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{H}_2\text{O}}$ und $n_H = 2 \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{H}_2\text{O}}$ sind. Die Masse des Wassers in unverdünntem Standardmeerwasser $m_{\text{H}_2\text{O}}$ ist mit der Gesamtmasse des Standardmeerwassers m verbunden durch $m_{\text{H}_2\text{O}} = m \cdot (1 - S_A)$, wobei S_A die gelöste spezifische Salzmasse ist. Nach dem Einsetzen in Gl. A.59 und Umstellen folgt:

$$\delta_D^* = \frac{\zeta^{\text{H}_2\text{O}} \cdot \delta_D^{\text{H}_2\text{O}} + (1 - S_A) \cdot \delta_D}{\zeta^{\text{H}_2\text{O}} + (1 - S_A)}, \quad (\text{A.60})$$

wobei $\zeta^{\text{H}_2\text{O}} = m^{\text{H}_2\text{O}}/m$ ist. Die Gleichung für die Sauerstoff-18-Anreicherung ist analog.

A.3.1.2 Borosilikatglasdissoziation in Standardmeerwasser

Grambow (1985) entwickelte eine sogenannte Ratengleichung, um die chemische Reaktion des Silikatglases mit Wasser und wässrigen Lösungen zu beschreiben. Der Masseverlust des Silikatglases wurde in Relation zur Konzentration gelöster $\text{SiO}_x(\text{OH})_y$ -Ionen gesetzt. Dem ging die Annahme voraus, dass alle chemischen Reaktionen durch die des Siliziumdioxids, das mit mehr als 60 % der Hauptbestandteil des Silikatglases war, mit Wasser hinreichend beschrieben wurden. Die Ratengleichung lautete:

$$\frac{dm(t)}{dt} = K_c \cdot \left(1 - \frac{c(t)}{c_{\text{Sät}}}\right), \quad (\text{A.61})$$

wobei $dm(t)/dt$ die Masseänderung (des Standardmeerwassers), K_c ein Koeffizient abhängig von der Glaszusammensetzung, der benetzten Glasoberfläche, der Temperatur und dem pH, $c(t)$ die Siliziumkonzentration und $c_{\text{Sät}}$ die dazugehörige Sättigungskonzentration waren.

Für die Dauer der Lagerung des Standardmeerwassers wurde angenommen, dass (i) der Koeffizient K_c konstant, (ii) das Konzentrationsverhältnis näherungsweise gleich dem analogen Molalitätsverhältnis, $c(t)/c_{\text{Sät}} \approx b(t)/b_{\text{Sät}}$, und (iii) die aus dem 250 mL-Borosilikatglasgefäß herausgelöste Siliziumdioxidstoffmenge Δn_{SiO_2} gleich der Zunahme gelösten Siliziums in Standardmeerwasser Δn_{Si} waren, $dn_{\text{SiO}_2} = dn_{\text{Si}}$, sowie (iv) sich alle Komponenten des

Borosilikatglas relativ gleich mit der Siliziumdioxidstoffmenge in Standardmeerwasser lösten, $dm(t) = M_{\text{SiO}_2}/w_{\text{SiO}_2} \cdot dn_{\text{Si}}$, wobei M_{SiO_2} die Molmasse und w_{SiO_2} der Massenanteil des Siliziumdioxids am Silikatglas waren. Setzt man die aus den Annahmen i bis iv resultierenden Gleichungen in Gl. A.61 ein, resultiert die gewöhnliche Differenzialgleichung:

$$\frac{db(t)}{dt} = K_b \cdot \left(1 - \frac{b(t)}{b_{\text{Sät}}}\right), \quad (\text{A.62})$$

wobei $K_b = w_{\text{SiO}_2}/(M_{\text{SiO}_2} \cdot m) \cdot K_c$ ist.

Da das Standardmeerwasser schon vor dem Einlagern $\text{SiO}_x(\text{OH})_y$ -Ionen enthielt, wurde die Differenzialgleichung mit der Anfangsbedingung bzw. -molalität $b(t = 0 \text{ d}) = b_0$ gelöst:

$$b(t) = b_{\text{Sät}} + (b_0 - b_{\text{Sät}}) \cdot e^{-\frac{K_b \cdot t}{b_{\text{Sät}}}}. \quad (\text{A.63})$$

Die Siliziummolalität b stieg demnach von der Anfangsmolalität b_0 indirekt exponentiell mit der Dauer der Lagerung t bis zur Sättigungsmolalität $b_{\text{Sät}}$. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch K_b festgelegt.

A.3.1.3 Gelöster Kohlenstoff in Standardmeerwasser

Das Karbonatsystem des Meerwassers wird durch die fünf Größen Gesamtalkalinität, gelöster anorganischer Kohlenstoff, pH, Fugazität und Partialdruck beschrieben, wobei jeweils zwei die übrigen determinieren (Zeebe & Wolf-Gladrow, 2001). Da die mathematische Beschreibung des Karbonatsystems sehr komplex ist, wurde der gelöste anorganische Kohlenstoff mit dem Programm CO_2calc von Robbins *et al.* (2010) errechnet.

Als Eingangsgrößen wurden die Gesamtalkalinität und der Kohlendioxidpartialdruck in Standardmeerwasser verwendet. Die Gesamtalkalinität blieb für die Aufnahme und Abgabe des Kohlendioxids konstant. Die Kohlendioxidpartialdrücke in Standardmeerwasser und der wassergesättigten Atmosphäre wurden vereinfachend gleichgesetzt.

CO_2calc rechnete mit den Karbonatkonstanten von Millero (2010), die auch kleine Salinitäten abdecken, der Säurekonstante des Hydrogensulfations von Dickson (1990), dem Verhältnis des Bors zur Chlorinität von Lee *et al.* (2010) und der absoluten pH-Skala. Für Standardmeerwasser bei 20 °C wurden die Gesamtalkalinität von 2300 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ und der gelöste Kohlenstoff von 2050 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ zugrunde gelegt (UNESCO-IOC *et al.*, 2010).

A.3.2 Daten

Tab. A.6. Salinitäten der Standardmeerwasserproben.

Herstellung mm.jjjj	Salinität			Homogenität		Kalibrierung		
	S ‰	u^a ‰	ν_{Eff}^d	σ^b ‰	ν^e	σ^c ‰	ν^e	Referenz
10.2011	2,0010	0,0011	2	0,0000	4	0,0011	2	P154
10.2011	4,9958	0,0002	4	0,0000	4	0,0002	4	P154
03.2011	9,9887	0,0003	6	0,0001 ^f	4 ^f	0,0002 ^f	4 ^f	P153
10.2011	14,9999	0,0002	8	0,0001	4	0,0002	4	P154
10.2011	20,0009	0,0003	7	0,0001	4	0,0002	4	P154
10.2011	25,0047	0,0002	17	0,0001	4	0,0002	4	P154
03.2011	29,9689	0,0003	25	0,0001 ^f	4 ^f	0,0002 ^f	4 ^f	P153
03.2011	34,9917	0,0002	∞	–	–	–	–	P153
10.2011	39,9667	0,0003	2	–	–	–	–	P154
10.2011	41,9961	0,0003	4	–	–	–	–	P154

- ^a Kombinierte Unsicherheit berechnet mit ^b und ^c.
- ^b Standardabweichung von fünf Standardmeerwasserproben.
- ^c Standardabweichung der fünf Kalibrierproben.
- ^d Effektive Freiheitsgrade berechnet mit Freiheitsgraden des ^b und ^c.
- ^e Freiheitsgrade.
- ^f Werte sind geschätzt.

Tab. A.7. Wasserdichte $\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}$ für VSMOW-Isotopenzusammensetzung (Wagner & Pruß, 2002).

T °C	$\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}$ kg m ⁻³	U g m ⁻³	$\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}$ kg m ⁻³	U g m ⁻³	$\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}$ kg m ⁻³	U g m ⁻³	$\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}$ kg m ⁻³	U g m ⁻³	$\rho_0^{\text{H}_2\text{O}}$ kg m ⁻³	U g m ⁻³
	0,101 325 MPa		5 MPa		10 MPa		15 MPa		20 MPa	
1	999,9018	1,0	(1002,3619)	(10,0)	(1004,8443)	(10,0)	(1007,2983)	(30,2)	(1009,7244)	(30,3)
5	999,9666	1,0	1002,3620	10,0	1004,7801	10,0	1007,1716	30,2	1009,5367	30,3
10	999,7025	1,0	1002,0313	10,0	1004,3831	10,0	1006,7096	30,2	1009,0115	30,3
15	999,1026	1,0	1001,3779	10,0	1003,6761	10,0	1005,9500	30,2	1008,2003	30,2
20	998,2072	1,0	1000,4396	10,0	1002,6946	10,0	1004,9262	30,1	1007,1348	30,2
25	997,0476	1,0	999,2462	10,0	1001,4670	10,0	1003,6648	30,1	1005,8400	30,2
30	995,6495	1,0	997,8217	10,0	1000,0159	10,0	1002,1873	30,1	1004,3364	30,1
35	994,0333	1,0	996,1859	10,0	998,3601	10,0	1000,5116	30,0	1002,6408	30,1
	26 MPa		33 MPa		41,5 MPa		52 MPa		65 MPa	
5	1012,3408	30,4	1015,5660	30,5	1019,4167	30,6	1024,0766	30,7	1029,7021	30,9
10	1011,7415	30,4	1014,8829	30,4	1018,6358	30,6	1023,1806	30,7	1028,6722	30,9
15	1010,8698	30,3	1013,9426	30,4	1017,6149	30,5	1022,0644	30,7	1027,4442	30,8
20	1009,7552	30,3	1012,7721	30,4	1016,3784	30,5	1020,7493	30,6	1026,0366	30,8
25	1008,4210	30,3	1011,3928	30,3	1014,9457	30,4	1019,2528	30,6	1024,4644	30,7
30	1006,8864	30,2	1009,8225	30,3	1013,3330	30,4	1017,5889	30,5	1022,7396	30,7
35	1005,1671	30,2	1008,0758	30,2	1011,5534	30,3	1015,7696	30,5	1020,8723	30,6

U – Unsicherheit.

Tab. A.8. Substitutionsdichte ρ_{Subs} für $S = 2 \text{ ‰}$.

S ‰	T °C	ρ_{Subs} kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}	ρ_{Subs} kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}	ρ_{Subs} kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}	ρ_{Subs} kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}	ρ_{Subs} kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}
		0,101 325 MPa			5 MPa			10 MPa			15 MPa			20 MPa		
2	5	1001,5570	0,8	60	1003,9431	5,8	71	1006,3527	5,8	71	1008,7348	15,4	3414	1011,0903	15,4	3444
	10	1001,2639	0,8	60	1003,5853	5,8	71	1005,9269	5,8	71	1008,2464	15,4	3414	1010,5406	15,4	3444
	15	1000,6419	0,8	60	1002,9101	5,8	71	1005,2019	5,8	71	1007,4687	15,4	3414	1009,7117	15,4	3444
	20	999,7263	0,8	60	1001,9536	5,8	71	1004,2013	5,8	71	1006,4268	15,4	3414	1008,6301	15,4	3444
	25	998,5518	0,8	60	1000,7451	5,8	71	1002,9594	5,8	71	1005,1511	15,4	3414	1007,3212	15,4	3444
		26 MPa			33 MPa			41,5 MPa			52 MPa			65 MPa		
2	5	1013,8862	15,5	3480	1017,0991	15,5	3521	1020,9364	15,6	3570	1025,5807	15,6	3626	1031,1891	15,7	3688
	10	1013,2602	15,5	3480	1016,3924	15,5	3521	1020,1331	15,6	3570	1024,6654	15,6	3626	1030,1409	15,7	3688
	15	1012,3730	15,5	3480	1015,4368	15,5	3521	1019,0986	15,6	3570	1023,5347	15,6	3626	1028,8983	15,7	3688
	20	1011,2434	15,5	3480	1014,2528	15,5	3521	1017,8485	15,6	3570	1022,2089	15,6	3626	1027,4815	15,7	3688
	25	1009,8952	15,5	3480	1012,8590	15,5	3521	1016,4039	15,6	3570	1020,7000	15,6	3626	1025,8979	15,7	3688

S – Salinität, u – kombinierte Unsicherheit und ν_{Eff} – effektive Freiheitsgrade.

Tab. A.9. Substitutionsdichte

ρ_{Subs} für 1 °C und 0,101 325 MPa.

S ‰	ρ_{Subs} kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}
10	1007,9657	0,9	70
15	1011,9787	0,9	79
20	1015,9905	0,9	89
25	1020,0008	0,9	99
30	1024,0186	1,0	110
35	1028,0337	1,0	121

S – Salinität, u – kombinierte Unsicherheit und ν_{Eff} – effektive Freiheitsgrade.

A.3 Standardmeerwasserdichte

Tab. A.10. Substitutionsdichte ρ_{Subs} für $5\% \leq S \leq 35\%$ und $5\text{ °C} \leq T \leq 35\text{ °C}$.

S ‰	T °C	ρ_{Subs} kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}	ρ_{Subs} kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}	ρ_{Subs} kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}	ρ_{Subs} kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}	ρ_{Subs} kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}
		0,101 325 MPa			5 MPa			10 MPa			15 MPa			20 MPa		
5	5	1003,9403	0,8	60	1006,3138	5,8	71	1008,7093	5,8	71	1011,0795	15,4	3414	1013,4245	15,4	3444
	10	1003,6032	0,8	60	1005,9143	5,8	71	1008,2455	5,8	71	1010,5509	15,4	3414	1012,8347	15,4	3444
	15	1002,9470	0,8	60	1005,2043	5,8	71	1007,4846	5,8	71	1009,7407	15,4	3414	1011,9728	15,4	3444
	20	1002,0021	0,8	60	1004,2200	5,8	71	1006,4569	5,8	71	1008,6719	15,4	3414	1010,8647	15,4	3444
	25	1000,8070	0,8	60	1002,9900	5,8	71	1005,1965	5,8	71	1007,3796	15,4	3414	1009,5408	15,4	3444
	30	999,3740	0,8	60	1001,5319	5,8	71	1003,7127	5,8	71	1005,8700	15,4	3414	1008,0061	15,4	3444
	35	997,7348	0,8	60	999,8713	5,8	71	1002,0315	5,8	71	1004,1712	15,4	3414	1006,2881	15,4	3444
10	5	1007,8963	0,9	70	1010,2494	6,1	82	1012,6254	6,1	82	1014,9763	15,5	3480	1017,2951	15,5	3509
	10	1007,4915	0,9	70	1009,7830	6,1	82	1012,0963	6,1	82	1014,3865	15,5	3480	1016,6525	15,5	3509
	15	1006,7775	0,9	70	1009,0191	6,1	82	1011,2833	6,1	82	1013,5247	15,5	3480	1015,7441	15,5	3509
	20	1005,7865	0,9	70	1007,9887	6,1	82	1010,2092	6,1	82	1012,4099	15,5	3480	1014,5906	15,5	3509
	25	1004,5501	0,9	70	1006,7208	6,1	82	1008,9122	6,1	82	1011,0806	15,5	3480	1013,2292	15,5	3509
	30	1003,0880	0,9	70	1005,2333	6,1	82	1007,3993	6,1	82	1009,5450	15,5	3480	1011,6671	15,5	3509
	35	1001,4183	0,9	70	1003,5434	6,1	82	1005,6927	6,1	82	1007,8186	15,5	3480	1009,9231	15,5	3509
15	5	1011,8452	0,9	79	1014,1788	6,3	93	1016,5344	6,3	94	1018,8648	15,6	3528	1021,1707	15,6	3548
	10	1011,3737	0,9	79	1013,6441	6,3	93	1015,9433	6,3	94	1018,2168	15,6	3528	1020,4611	15,6	3548
	15	1010,6053	0,9	79	1012,8308	6,3	93	1015,0790	6,3	94	1017,3043	15,6	3528	1019,5061	15,6	3548
	20	1009,5695	0,9	79	1011,7575	6,3	93	1013,9671	6,3	94	1016,1534	15,6	3528	1018,3154	15,6	3548
	25	1008,2930	0,9	79	1010,4472	6,3	93	1012,6253	6,3	94	1014,7816	15,6	3528	1016,9140	15,6	3548
	30	1006,7975	0,9	79	1008,9287	6,3	93	1011,0828	6,3	94	1013,2149	15,6	3528	1015,3254	15,6	3548
	35	1005,1036	0,9	79	1007,2186	6,3	93	1009,3558	6,3	94	1011,4692	15,6	3528	1013,5645	15,6	3548
20	5	1015,7952	0,9	89	1018,1089	6,5	105	1020,4459	6,5	106	1022,7576	15,7	3553	1025,0430	15,7	3544
	10	1015,2602	0,9	89	1017,5141	6,5	105	1019,7931	6,5	106	1022,0462	15,7	3553	1024,2747	15,7	3544
	15	1014,4340	0,9	89	1016,6440	6,5	105	1018,8768	6,5	106	1021,0865	15,7	3553	1023,2730	15,7	3544
	20	1013,3551	0,9	89	1015,5278	6,5	105	1017,7229	6,5	106	1019,8938	15,7	3553	1022,0414	15,7	3544
	25	1012,0398	0,9	89	1014,1829	6,5	105	1016,3478	6,5	106	1018,4921	15,7	3553	1020,6117	15,7	3544
	30	1010,5123	0,9	89	1012,6332	6,5	105	1014,7747	6,5	106	1016,8933	15,7	3553	1018,9915	15,7	3544
	35	1008,7936	0,9	89	1010,8962	6,5	105	1013,0206	6,5	106	1015,1227	15,7	3553	1017,2028	15,7	3544
25	5	1019,7472	0,9	99	1022,0413	6,7	117	1024,3580	6,7	118	1026,6484	15,7	3548	1028,9170	15,8	3479
	10	1019,1460	0,9	99	1021,3852	6,7	117	1023,6485	6,7	118	1025,8852	15,7	3548	1028,1009	15,8	3479
	15	1018,2715	0,9	99	1020,4649	6,7	117	1022,6817	6,7	118	1024,8740	15,7	3548	1027,0440	15,8	3479
	20	1017,1429	0,9	99	1019,3011	6,7	117	1021,4790	6,7	118	1023,6380	15,7	3548	1025,7724	15,8	3479
	25	1015,7942	0,9	99	1017,9240	6,7	117	1020,0748	6,7	118	1022,2047	15,7	3548	1024,3120	15,8	3479
	30	1014,2405	0,9	99	1016,3487	6,7	117	1018,4754	6,7	118	1020,5831	15,7	3548	1022,6685	15,8	3479
	35	1012,4925	0,9	99	1014,5836	6,7	117	1016,6943	6,7	118	1018,7852	15,7	3548	1020,8529	15,8	3479
30	5	1023,7032	1,0	110	1025,9799	7,1	140	1028,2760	7,1	142	1030,5476	15,9	3425	1032,7994	16,0	3120
	10	1023,0403	1,0	110	1025,2622	7,1	140	1027,5058	7,1	142	1029,7256	15,9	3425	1031,9237	16,0	3120
	15	1022,1133	1,0	110	1024,2906	7,1	140	1026,4940	7,1	142	1028,6738	15,9	3425	1030,8271	16,0	3120
	20	1020,9445	1,0	110	1023,0884	7,1	140	1025,2552	7,1	142	1027,4000	15,9	3425	1029,5211	16,0	3120
	25	1019,5582	1,0	110	1021,6737	7,1	140	1023,8143	7,1	142	1025,9305	15,9	3425	1028,0225	16,0	3120
	30	1017,9727	1,0	110	1020,0669	7,1	140	1022,1840	7,1	142	1024,2781	15,9	3425	1026,3523	16,0	3120
	35	1016,1993	1,0	110	1018,2777	7,1	140	1020,3775	7,1	142	1022,4562	15,9	3425	1024,5134	16,0	3120
35	5	1027,6608	1,0	121	1029,9183	7,0	136	1032,1975	7,0	138	1034,4538	15,8	3377	1036,6827	15,9	3107
	10	1026,9418	1,0	121	1029,1485	7,0	136	1031,3761	7,0	138	1033,5796	15,8	3377	1035,7617	15,9	3107
	15	1025,9629	1,0	121	1028,1268	7,0	136	1030,3113	7,0	138	1032,4753	15,8	3377	1034,6163	15,9	3107
	20	1024,7509	1,0	121	1026,8803	7,0	136	1029,0315	7,0	138	1031,1602	15,8	3377	1033,2689	15,9	3107
	25	1023,3292	1,0	121	1025,4333	7,0	136	1027,5566	7,0	138	1029,6604	15,8	3377	1031,7416	15,9	3107
	30	1021,7105	1,0	121	1023,7937	7,0	136	1025,8959	7,0	138	1027,9792	15,8	3377	1030,0399	15,9	3107
	35	1019,9167	1,0	121	1021,9854	7,0	136	1024,0718	7,0	138	1026,1385	15,8	3377	1028,1851	15,9	3107

S – Salinität, u – kombinierte Unsicherheit und ν_{Eff} – effektive Freiheitsgrade.

Tab. A.10 (Fortsetzung).

S ‰	T °C	ρ_{Subs} kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}	ρ_{Subs} kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}	ρ_{Subs} kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}	ρ_{Subs} kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}	ρ_{Subs} kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}
		26 MPa			33 MPa			41,5 MPa			52 MPa			65 MPa		
5	5	1016,2040	15,5	3480	1019,4015	15,5	3521	1023,2181	15,6	3570	1027,8416	15,6	3626	1033,4224	15,7	3688
	10	1015,5460	15,5	3480	1018,6634	15,5	3521	1022,3889	15,6	3570	1026,8979	15,6	3626	1032,3511	15,7	3688
	15	1014,6231	15,5	3480	1017,6728	15,5	3521	1021,3185	15,6	3570	1025,7352	15,6	3626	1031,0802	15,7	3688
	20	1013,4648	15,5	3480	1016,4647	15,5	3521	1020,0465	15,6	3570	1024,3878	15,6	3626	1029,6391	15,7	3688
	25	1012,1047	15,5	3480	1015,0577	15,5	3521	1018,5879	15,6	3570	1022,8690	15,6	3626	1028,0485	15,7	3688
	30	1010,5401	15,5	3480	1013,4584	15,5	3521	1016,9485	15,6	3570	1021,1798	15,6	3626	1026,3009	15,7	3688
	35	1008,7966	15,5	3480	1011,6878	15,5	3521	1015,1467	15,6	3570	1019,3396	15,6	3626	1024,4150	15,7	3688
10	5	1020,0517	15,6	3540	1023,2266	15,6	3567	1027,0172	15,7	3578	1031,6007	15,7	3542	1037,1373	15,8	3397
	10	1019,3390	15,6	3540	1022,4319	15,6	3567	1026,1287	15,7	3578	1030,6058	15,7	3542	1036,0182	15,8	3397
	15	1018,3735	15,6	3540	1021,4024	15,6	3567	1025,0245	15,7	3578	1029,4127	15,7	3542	1034,7222	15,8	3397
	20	1017,1742	15,6	3540	1020,1512	15,6	3567	1023,7101	15,7	3578	1028,0265	15,7	3542	1033,2481	15,8	3397
	25	1015,7774	15,6	3540	1018,7118	15,6	3567	1022,2222	15,7	3578	1026,4768	15,7	3542	1031,6266	15,8	3397
	30	1014,1851	15,6	3540	1017,0878	15,6	3567	1020,5564	15,7	3578	1024,7644	15,7	3542	1029,8568	15,8	3397
	35	1012,4175	15,6	3540	1015,2945	15,6	3567	1018,7326	15,7	3578	1022,9020	15,7	3542	1027,9506	15,8	3397
15	5	1023,9045	15,6	3551	1027,0505	15,7	3507	1030,8068	15,8	3360	1035,3562	15,9	3017	1040,8512	16,0	2418
	10	1023,1266	15,6	3551	1026,1973	15,7	3507	1029,8674	15,8	3360	1034,3140	15,9	3017	1039,6888	16,0	2418
	15	1022,1186	15,6	3551	1025,1258	15,7	3507	1028,7223	15,8	3360	1033,0828	15,9	3017	1038,3560	16,0	2418
	20	1020,8840	15,6	3551	1023,8408	15,7	3507	1027,3765	15,8	3360	1031,6637	15,9	3017	1036,8464	16,0	2418
	25	1019,4456	15,6	3551	1022,3606	15,7	3507	1025,8488	15,8	3360	1030,0798	15,9	3017	1035,2010	16,0	2418
	30	1017,8281	15,6	3551	1020,7125	15,7	3507	1024,1625	15,8	3360	1028,3450	15,9	3017	1033,4109	16,0	2418
	35	1016,0459	15,6	3551	1018,9065	15,7	3507	1022,3247	15,8	3360	1026,4696	15,9	3017	1031,4903	16,0	2418
20	5	1027,7550	15,8	3470	1030,8762	15,8	3260	1034,6027	15,9	2822	1039,1162	16,0	2134	1044,5704	16,2	1373
	10	1026,9215	15,8	3470	1029,9716	15,8	3260	1033,6162	15,9	2822	1038,0305	16,0	2134	1043,3673	16,2	1373
	15	1025,8671	15,8	3470	1028,8540	15,8	3260	1032,4260	15,9	2822	1036,7563	16,0	2134	1041,9950	16,2	1373
	20	1024,5941	15,8	3470	1027,5352	15,8	3260	1031,0503	15,9	2822	1035,3094	16,0	2134	1040,4685	16,2	1373
	25	1023,1287	15,8	3470	1026,0291	15,8	3260	1029,4963	15,9	2822	1033,7026	16,0	2134	1038,7918	16,2	1373
	30	1021,4825	15,8	3470	1024,3504	15,8	3260	1027,7797	15,9	2822	1031,9401	16,0	2134	1036,9770	16,2	1373
	35	1019,6722	15,8	3470	1022,5161	15,8	3260	1025,9178	15,9	2822	1030,0434	16,0	2134	1035,0393	16,2	1373
25	5	1031,6061	15,9	3262	1034,7007	15,9	2809	1038,3986	16,1	2105	1042,8782	16,2	1334	1048,2934	16,4	737
	10	1030,7283	15,9	3262	1033,7551	15,9	2809	1037,3709	16,1	2105	1041,7555	16,2	1334	1047,0559	16,4	737
	15	1029,6221	15,9	3262	1032,5864	15,9	2809	1036,1347	16,1	2105	1040,4368	16,2	1334	1045,6423	16,4	737
	20	1028,3063	15,9	3262	1031,2257	15,9	2809	1034,7170	16,1	2105	1038,9526	16,2	1334	1044,0786	16,4	737
	25	1026,8151	15,9	3262	1029,6960	15,9	2809	1033,1421	16,1	2105	1037,3236	16,2	1334	1042,3855	16,4	737
	30	1025,1450	15,9	3262	1027,9954	15,9	2809	1031,4066	16,1	2105	1035,5446	16,2	1334	1040,5534	16,4	737
	35	1023,3088	15,9	3262	1026,1378	15,9	2809	1029,5193	16,1	2105	1033,6222	16,2	1334	1038,5911	16,4	737
30	5	1035,4683	16,1	2498	1038,5395	16,2	1693	1042,2054	16,4	973	1046,6526	16,6	501	1052,0244	16,9	247
	10	1034,5321	16,1	2498	1037,5335	16,2	1693	1041,1238	16,4	973	1045,4728	16,6	501	1050,7382	16,9	247
	15	1033,3857	16,1	2498	1036,3332	16,2	1693	1039,8540	16,4	973	1044,1251	16,6	501	1049,2966	16,9	247
	20	1032,0404	16,1	2498	1034,9416	16,2	1693	1038,4137	16,4	973	1042,6229	16,6	501	1047,7207	16,9	247
	25	1030,5107	16,1	2498	1033,3739	16,2	1693	1036,8008	16,4	973	1040,9558	16,6	501	1045,9903	16,9	247
	30	1028,8137	16,1	2498	1031,6479	16,2	1693	1035,0374	16,4	973	1039,1520	16,6	501	1044,1350	16,9	247
	35	1026,9553	16,1	2498	1029,7677	16,2	1693	1033,1315	16,4	973	1037,2133	16,6	501	1042,1573	16,9	247
35	5	1039,3296	16,0	2534	1042,3762	16,1	1754	1046,0104	16,2	1023	1050,4199	16,5	529	1055,7492	16,8	260
	10	1038,3507	16,0	2534	1041,3318	16,1	1754	1044,8944	16,2	1023	1049,2149	16,5	529	1054,4418	16,8	260
	15	1037,1575	16,0	2534	1040,0861	16,1	1754	1043,5846	16,2	1023	1047,8296	16,5	529	1052,9687	16,8	260
	20	1035,7717	16,0	2534	1038,6525	16,1	1754	1042,0996	16,2	1023	1046,2798	16,5	529	1051,3450	16,8	260
	25	1034,2121	16,0	2534	1037,0600	16,1	1754	1040,4634	16,2	1023	1044,5963	16,5	529	1049,5986	16,8	260
	30	1032,4856	16,0	2534	1035,3054	16,1	1754	1038,6776	16,2	1023	1042,7699	16,5	529	1047,7230	16,8	260
	35	1030,6138	16,0	2534	1033,4109	16,1	1754	1036,7575	16,2	1023	1040,8166	16,5	529	1045,7350	16,8	260

S – Salinität, u – kombinierte Unsicherheit und ν_{Eff} – effektive Freiheitsgrade.

Tab. A.11. Dichtekorrektur ($-\Delta\rho_{\text{Prod}} + \Delta\rho_{\text{Iso}}$) auf VSMOW-Isotopenzusammensetzung.

S ‰	$-\Delta\rho_{\text{Prod}} + \Delta\rho_{\text{Iso}}$ g m^{-3}	U g m^{-3}
2	2,0	0,3
5	1,8	0,3
10	1,5	0,3
15	1,2	0,3
20	0,8	0,3
25	0,5	0,3
30	0,1	0,3
35	-0,3	0,3

S – Salinität und U – Unsicherheit.

Tab. A.12. Dichtekorrektur ($-\Delta\rho_{\text{Mes}}$) auf 100 % Luftsättigung (N_2 , O_2 und Ar).

T °C	$-\Delta\rho_{\text{Mes}}$ g m^{-3}	U g m^{-3}
1	-1,5	0,4
5	-1,0	0,4
10	-0,6	0,4
15	-0,3	0,4
20	0,0	0,0
25	0,2	0,4
30	0,3	0,4
35	0,4	0,4

U – Unsicherheit.

Tab. A.13. Dichtekorrektur ($-\Delta\rho_{\text{Lag}}$) auf die chemische Salzzusammensetzung vor dem Einlagern.

S ‰	T °C	t a	$-\Delta\rho_{\text{Lag}}$ g m ⁻³	U g m ⁻³	t a	$-\Delta\rho_{\text{Lag}}$ g m ⁻³	U g m ⁻³	t a	$-\Delta\rho_{\text{Lag}}$ g m ⁻³	U g m ⁻³	t a	$-\Delta\rho_{\text{Lag}}$ g m ⁻³	U g m ⁻³	t a	$-\Delta\rho_{\text{Lag}}$ g m ⁻³	U g m ⁻³
		0,101 325 MPa			5 MPa			10 MPa			15 MPa			20 MPa		
5	5	2,6	1,6	0,3	2,9	1,8	0,3	2,9	1,8	0,3	2,9	1,8	0,3	2,9	1,8	0,3
	10	3,1	1,9	0,3	3,0	1,8	0,3	3,0	1,8	0,3	3,0	1,8	0,3	3,0	1,8	0,3
	15	2,6	1,6	0,3	3,5	2,2	0,4	3,5	2,2	0,4	3,5	2,2	0,4	3,5	2,2	0,4
	20	2,8	1,7	0,3	2,9	1,8	0,3	2,9	1,8	0,3	2,9	1,8	0,3	2,9	1,8	0,3
	25	2,6	1,6	0,3	2,6	1,6	0,3	2,6	1,6	0,3	2,6	1,6	0,3	2,6	1,6	0,3
	30	2,8	1,7	0,3	3,4	2,1	0,4	3,4	2,1	0,4	3,4	2,1	0,4	3,4	2,1	0,4
	35	2,6	1,6	0,3	2,9	1,8	0,3	2,9	1,8	0,3	2,9	1,8	0,3	2,9	1,8	0,3
10	5	3,5	2,4	0,4	3,6	2,4	0,5	3,6	2,4	0,5	3,6	2,4	0,5	3,6	2,4	0,5
	10	3,6	2,4	0,5	4,2	2,8	0,5	4,2	2,8	0,5	4,2	2,8	0,5	4,2	2,8	0,5
	15	3,5	2,4	0,4	3,7	2,5	0,5	3,7	2,5	0,5	3,7	2,5	0,5	3,7	2,5	0,5
	20	3,5	2,4	0,4	3,7	2,5	0,5	3,7	2,5	0,5	3,7	2,5	0,5	3,7	2,5	0,5
	25	3,5	2,3	0,4	3,9	2,6	0,5	3,9	2,6	0,5	3,9	2,6	0,5	3,9	2,6	0,5
	30	3,5	2,3	0,4	4,0	2,6	0,5	4,0	2,7	0,5	4,0	2,7	0,5	4,0	2,7	0,5
	35	3,5	2,3	0,4	4,0	2,7	0,5	4,0	2,7	0,5	4,0	2,7	0,5	4,0	2,7	0,5
15	5	2,6	1,5	0,3	2,9	1,7	0,3	2,9	1,7	0,3	2,9	1,7	0,3	2,9	1,7	0,3
	10	3,1	1,7	0,3	2,9	1,7	0,3	2,9	1,7	0,3	2,9	1,7	0,3	2,9	1,7	0,3
	15	2,6	1,5	0,3	3,6	2,1	0,4	3,6	2,1	0,4	3,6	2,1	0,4	3,6	2,1	0,4
	20	2,8	1,6	0,3	3,6	2,0	0,4	3,6	2,0	0,4	3,6	2,1	0,4	3,6	2,1	0,4
	25	2,6	1,5	0,3	3,5	2,0	0,4	3,5	2,0	0,4	3,5	2,0	0,4	3,5	2,0	0,4
	30	2,8	1,6	0,3	3,4	1,9	0,4	3,4	1,9	0,4	3,4	1,9	0,4	3,4	1,9	0,4
	35	2,7	1,5	0,3	3,5	2,0	0,4	3,5	2,0	0,4	3,5	2,0	0,4	3,5	2,0	0,4
20	5	3,0	1,7	0,3	3,0	1,7	0,3	3,0	1,7	0,3	3,0	1,7	0,3	3,0	1,7	0,3
	10	3,1	1,8	0,3	3,0	1,7	0,3	3,0	1,7	0,3	3,0	1,7	0,3	3,0	1,7	0,3
	15	3,0	1,7	0,3	3,1	1,8	0,3	3,1	1,8	0,3	3,1	1,8	0,3	3,1	1,8	0,3
	20	3,0	1,7	0,3	3,2	1,8	0,3	3,2	1,8	0,3	3,2	1,8	0,3	3,2	1,8	0,3
	25	3,0	1,7	0,3	3,3	1,9	0,3	3,3	1,9	0,3	3,3	1,9	0,3	3,3	1,9	0,3
	30	2,9	1,7	0,3	3,4	2,0	0,3	3,4	2,0	0,3	3,4	2,0	0,3	3,4	2,0	0,3
	35	2,9	1,6	0,3	3,4	2,0	0,3	3,4	2,0	0,3	3,4	2,0	0,3	3,4	2,0	0,3
25	5	2,6	1,3	0,2	3,6	1,8	0,3	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3
	10	3,0	1,6	0,3	3,0	1,5	0,3	3,0	1,5	0,3	3,0	1,5	0,3	3,0	1,6	0,3
	15	2,5	1,3	0,2	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3
	20	3,0	1,6	0,3	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3
	25	2,6	1,3	0,2	3,6	1,8	0,3	3,6	1,8	0,3	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3
	30	2,8	1,5	0,3	3,4	1,7	0,3	3,4	1,8	0,3	3,4	1,8	0,3	3,4	1,8	0,3
	35	2,6	1,4	0,2	3,5	1,8	0,3	3,5	1,8	0,3	3,5	1,8	0,3	3,5	1,8	0,3
30	5	3,3	2,6	0,4	3,6	2,6	0,4	3,6	2,6	0,4	3,6	2,6	0,4	3,6	2,6	0,4
	10	3,6	2,6	0,4	4,2	3,1	0,5	4,2	3,1	0,5	4,2	3,1	0,5	4,2	3,1	0,5
	15	3,1	2,7	0,4	3,7	2,7	0,4	3,7	2,7	0,4	3,7	2,7	0,4	3,7	2,7	0,4
	20	3,6	2,7	0,4	3,8	2,8	0,5	3,8	2,8	0,5	3,8	2,8	0,5	3,8	2,8	0,5
	25	3,2	2,5	0,4	3,9	2,8	0,5	3,9	2,8	0,5	3,9	2,8	0,5	3,9	2,9	0,5
	30	3,6	2,5	0,4	4,0	2,9	0,5	4,0	2,9	0,5	4,0	2,9	0,5	4,0	2,9	0,5
	35	3,2	2,5	0,4	4,0	2,9	0,5	4,0	3,0	0,5	4,0	3,0	0,5	4,0	3,0	0,5
35	5	3,6	2,4	0,4	4,2	3,1	0,5	4,2	3,1	0,5	4,2	3,1	0,5	4,2	3,1	0,5
	10	3,6	2,6	0,4	3,9	2,9	0,5	3,9	2,9	0,5	3,9	2,9	0,5	3,9	2,9	0,5
	15	3,6	2,3	0,4	3,1	2,3	0,4	3,1	2,3	0,4	3,1	2,3	0,4	3,1	2,3	0,4
	20	3,6	2,6	0,4	3,7	2,7	0,5	3,7	2,7	0,5	3,7	2,8	0,5	3,7	2,8	0,5
	25	3,5	2,4	0,4	4,2	3,1	0,5	4,2	3,1	0,5	4,2	3,1	0,5	4,2	3,1	0,5
	30	3,4	2,6	0,4	4,0	2,9	0,5	4,0	2,9	0,5	4,0	2,9	0,5	4,0	2,9	0,5
	35	3,4	2,4	0,4	4,1	3,0	0,5	4,1	3,0	0,5	4,1	3,0	0,5	4,1	3,0	0,5

S – Salinität, t – Dauer der Lagerung und U – Unsicherheit.

A.3 Standardmeerwasserdichte

Tab. A.13 (Fortsetzung).

S ‰	T °C	t a	$-\Delta\rho_{\text{Lag}}$ g m ⁻³	U g m ⁻³	t a	$-\Delta\rho_{\text{Lag}}$ g m ⁻³	U g m ⁻³	t a	$-\Delta\rho_{\text{Lag}}$ g m ⁻³	U g m ⁻³	t a	$-\Delta\rho_{\text{Lag}}$ g m ⁻³	U g m ⁻³	t a	$-\Delta\rho_{\text{Lag}}$ g m ⁻³	U g m ⁻³
		26 MPa			33 MPa			41,5 MPa			52 MPa			65 MPa		
5	5	2,9	1,8	0,3	2,9	1,8	0,3	2,9	1,8	0,3	2,9	1,8	0,3	2,9	1,8	0,3
	10	3,0	1,8	0,3	3,0	1,9	0,3	3,0	1,9	0,3	3,0	1,9	0,3	3,0	1,9	0,3
	15	3,5	2,2	0,4	3,5	2,2	0,4	3,5	2,2	0,4	3,5	2,2	0,4	3,5	2,2	0,4
	20	2,9	1,8	0,3	2,9	1,8	0,3	2,9	1,8	0,3	2,9	1,9	0,3	2,9	1,9	0,3
	25	2,6	1,6	0,3	2,6	1,6	0,3	2,6	1,6	0,3	2,6	1,6	0,3	2,6	1,7	0,3
	30	3,4	2,1	0,4	3,4	2,1	0,4	3,4	2,1	0,4	3,4	2,1	0,4	3,4	2,1	0,4
	35	2,9	1,8	0,3	2,9	1,8	0,3	2,9	1,8	0,3	2,9	1,8	0,3	2,9	1,8	0,3
10	5	3,6	2,4	0,5	3,6	2,5	0,5	3,6	2,5	0,5	3,6	2,5	0,5	3,6	2,5	0,5
	10	4,2	2,8	0,5	4,2	2,8	0,5	4,2	2,8	0,5	4,2	2,8	0,5	4,2	2,9	0,5
	15	3,7	2,5	0,5	3,7	2,5	0,5	3,7	2,5	0,5	3,7	2,5	0,5	3,7	2,5	0,5
	20	3,7	2,5	0,5	3,7	2,5	0,5	3,7	2,5	0,5	3,7	2,5	0,5	3,7	2,6	0,5
	25	3,9	2,6	0,5	3,9	2,6	0,5	3,9	2,6	0,5	3,9	2,6	0,5	3,9	2,6	0,5
	30	4,0	2,7	0,5	4,0	2,7	0,5	4,0	2,7	0,5	4,0	2,7	0,5	4,0	2,7	0,5
	35	4,0	2,7	0,5	4,0	2,7	0,5	4,0	2,7	0,5	4,0	2,7	0,5	4,0	2,7	0,5
15	5	2,9	1,7	0,3	2,9	1,7	0,3	2,9	1,7	0,3	2,9	1,7	0,3	2,9	1,7	0,3
	10	2,9	1,7	0,3	2,9	1,7	0,3	2,9	1,7	0,3	2,9	1,7	0,3	2,9	1,7	0,3
	15	3,6	2,1	0,4	3,6	2,1	0,4	3,6	2,1	0,4	3,6	2,1	0,4	3,6	2,1	0,4
	20	3,6	2,1	0,4	3,6	2,1	0,4	3,6	2,1	0,4	3,6	2,1	0,4	3,6	2,1	0,4
	25	3,5	2,0	0,4	3,5	2,0	0,4	3,5	2,0	0,4	3,5	2,0	0,4	3,5	2,1	0,4
	30	3,4	1,9	0,4	3,4	1,9	0,4	3,4	1,9	0,4	3,4	1,9	0,4	3,4	2,0	0,4
	35	3,5	2,0	0,4	3,5	2,0	0,4	3,5	2,0	0,4	3,5	2,0	0,4	3,5	2,0	0,4
20	5	3,0	1,8	0,3	3,0	1,8	0,3	3,0	1,8	0,3	3,0	1,8	0,3	3,0	1,8	0,3
	10	3,0	1,8	0,3	3,0	1,8	0,3	3,0	1,8	0,3	3,0	1,8	0,3	3,0	1,8	0,3
	15	3,1	1,8	0,3	3,1	1,8	0,3	3,1	1,8	0,3	3,1	1,8	0,3	3,1	1,8	0,3
	20	3,2	1,8	0,3	3,2	1,8	0,3	3,2	1,8	0,3	3,2	1,9	0,3	3,2	1,9	0,3
	25	3,3	1,9	0,3	3,3	1,9	0,3	3,3	1,9	0,3	3,3	1,9	0,3	3,3	1,9	0,3
	30	3,4	2,0	0,3	3,4	2,0	0,3	3,4	2,0	0,3	3,4	2,0	0,3	3,4	2,0	0,3
	35	3,4	2,0	0,3	3,4	2,0	0,3	3,4	2,0	0,3	3,4	2,0	0,3	3,4	2,0	0,3
25	5	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3
	10	3,0	1,6	0,3	3,0	1,6	0,3	3,0	1,6	0,3	3,0	1,6	0,3	3,0	1,6	0,3
	15	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3
	20	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3
	25	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3	3,6	1,9	0,3
	30	3,4	1,8	0,3	3,4	1,8	0,3	3,4	1,8	0,3	3,4	1,8	0,3	3,4	1,8	0,3
	35	3,5	1,8	0,3	3,5	1,8	0,3	3,5	1,8	0,3	3,5	1,8	0,3	3,5	1,8	0,3
30	5	3,6	2,7	0,4	3,6	2,7	0,4	3,6	2,7	0,4	3,6	2,7	0,4	3,6	2,7	0,4
	10	4,2	3,1	0,5	4,2	3,1	0,5	4,2	3,1	0,5	4,2	3,1	0,5	4,2	3,2	0,5
	15	3,7	2,7	0,4	3,7	2,8	0,4	3,7	2,8	0,4	3,7	2,8	0,5	3,7	2,8	0,5
	20	3,8	2,8	0,5	3,8	2,8	0,5	3,8	2,9	0,5	3,8	2,9	0,5	3,8	2,9	0,5
	25	3,9	2,9	0,5	3,9	2,9	0,5	3,9	2,9	0,5	3,9	2,9	0,5	3,9	2,9	0,5
	30	4,0	2,9	0,5	4,0	3,0	0,5	4,0	3,0	0,5	4,0	3,0	0,5	4,0	3,0	0,5
	35	4,0	3,0	0,5	4,0	3,0	0,5	4,0	3,0	0,5	4,0	3,0	0,5	4,0	3,0	0,5
35	5	4,2	3,1	0,5	4,2	3,1	0,5	4,2	3,1	0,5	4,2	3,1	0,5	4,2	3,2	0,5
	10	3,9	2,9	0,5	3,9	2,9	0,5	3,9	3,0	0,5	3,9	3,0	0,5	3,9	3,0	0,5
	15	3,1	2,3	0,4	3,1	2,3	0,4	3,1	2,3	0,4	3,1	2,3	0,4	3,1	2,4	0,4
	20	3,7	2,8	0,5	3,7	2,8	0,5	3,7	2,8	0,5	3,7	2,8	0,5	3,7	2,8	0,5
	25	4,2	3,1	0,5	4,2	3,1	0,5	4,2	3,1	0,5	4,2	3,2	0,5	4,2	3,2	0,5
	30	4,0	2,9	0,5	4,0	3,0	0,5	4,0	3,0	0,5	4,0	3,0	0,5	4,0	3,0	0,5
	35	4,1	3,0	0,5	4,1	3,0	0,5	4,1	3,0	0,5	4,1	3,1	0,5	4,1	3,1	0,5

S – Salinität, t – Dauer der Lagerung und U – Unsicherheit.

Diese Seite wurde absichtlich leer gelassen.

A.4 Dichtezustandsgleichung

A.4.1 Herleitungen

A.4.1.1 Monte-Carlo-Algorithmus

Atmosphärendruckdichte. Die Student- t -Verteilung eines Messpunktes wurde durch den Mittelwert $\Delta\rho_{0,k}$, die kombinierte Unsicherheit u_k und die Freiheitsgrade $\nu_{\text{Eff},k}$ repräsentiert.

(i) Die Student- t -Verteilungen wurden diskretisiert (je $n = 15\,000$):

$$\left\{ \begin{array}{l} \{5\ \%, 5\ \text{°C}, \{\Delta\rho_{0,1}, u_1, \nu_{\text{Eff},1}\}\}, \\ \dots, \\ \{35\ \%, 35\ \text{°C}, \{\Delta\rho_{0,49}, u_{49}, \nu_{\text{Eff},49}\}\} \end{array} \right\} \approx \left\{ \begin{array}{l} \{5\ \%, 5\ \text{°C}, \{\Delta\rho_{0,1}^1, \dots, \Delta\rho_{0,1}^{15\,000}\}\}, \\ \dots, \\ \{35\ \%, 35\ \text{°C}, \{\Delta\rho_{0,49}^1, \dots, \Delta\rho_{0,49}^{15\,000}\}\} \end{array} \right\}. \quad (\text{A.64})$$

(ii) Die Koeffizienten $\{a_1, a_2, a_3\}_{T=\text{konst.}}$ und $\{a_1, a_2, a_3\}_{S=\text{konst.}}$ der Isothermen- und Isohalinengleichungen wurden wiederholt an die diskretisierten Messpunkte angepasst:

$$\left\{ \begin{array}{l} \{a_1^1, \dots, a_1^{15\,000}\}, \\ \{a_2^1, \dots, a_2^{15\,000}\}, \\ \{a_3^1, \dots, a_3^{15\,000}\} \end{array} \right\}_{T=\text{konst.}} \quad \text{und} \quad (\text{A.65})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \{a_1^1, \dots, a_1^{15\,000}\}, \\ \{a_2^1, \dots, a_2^{15\,000}\}, \\ \{a_3^1, \dots, a_3^{15\,000}\} \end{array} \right\}_{S=\text{konst.}}. \quad (\text{A.66})$$

(iii) Die Extrapolationspunkte wurden mit den Isothermen- und Isohalinengleichungen (je $n = 15\,000$) erstellt und den Messpunkten hinzugefügt:

$$\left\{ \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} \{5\ \%, 5\ \text{°C}, \{\Delta\rho_{0,1}^1, \dots, \Delta\rho_{0,1}^{15\,000}\}\}, \\ \dots, \\ \{35\ \%, 35\ \text{°C}, \{\Delta\rho_{0,49}^1, \dots, \Delta\rho_{0,49}^{15\,000}\}\} \end{array} \right\}, \\ \left\{ \begin{array}{l} \{5\ \%, 40\ \text{°C}, \{\Delta\rho_{0,50}^{*,1}, \dots, \Delta\rho_{0,50}^{*,15\,000}\}\}, \\ \dots, \\ \{35\ \%, 50\ \text{°C}, \{\Delta\rho_{0,70}^{*,1}, \dots, \Delta\rho_{0,70}^{*,15\,000}\}\} \end{array} \right\}, \\ \left\{ \begin{array}{l} \{40\ \%, 5\ \text{°C}, \{\Delta\rho_{0,71}^{*,1}, \dots, \Delta\rho_{0,71}^{*,15\,000}\}\}, \\ \dots, \\ \{50\ \%, 35\ \text{°C}, \{\Delta\rho_{0,91}^{*,1}, \dots, \Delta\rho_{0,91}^{*,15\,000}\}\} \end{array} \right\} \end{array} \right\}. \quad (\text{A.67})$$

Beispielweise wurden die Gleichung für die Isohaline an die Messpunkte $\Delta\rho_{0,1}^1$ bis $\Delta\rho_{0,7}^1$ (für 5 % und 5 °C bis 35 °C) angepasst (Schritt ii). Dieselbe Gleichung generierte dann die Extrapolationspunkte $\Delta\rho_{0,50}^{*,1}$, $\Delta\rho_{0,51}^{*,1}$ und $\Delta\rho_{0,52}^{*,1}$ (für 5 % und 40 °C bis 50 °C) (Schritt iii).

(iv) Die Koeffizienten $\{a_{1,1}, \dots, a_{5,0}\}$ der Dichtezustandsgleichung $\Delta\rho_0(p_0)$ wurden wiederholt an die Erweiterungspunkte (Mess- + Extrapolationspunkte) angepasst:

$$\left\{ \begin{array}{l} \{a_{1,1}^1, \dots, a_{1,1}^{15\,000}\}, \\ \dots, \\ \{a_{5,0}^1, \dots, a_{5,0}^{15\,000}\} \end{array} \right\}. \quad (\text{A.68})$$

Die Student- t -Verteilung der Messpunkte wurde in die der Koeffizienten fortgepflanzt, indem die Koeffizientenanpassung 15 000-mal wiederholt wurde. Da in den Erweiterungs- auch die Extrapolationspunkte enthalten waren, beruhen die Koeffizienten allein auf den Messpunkten.

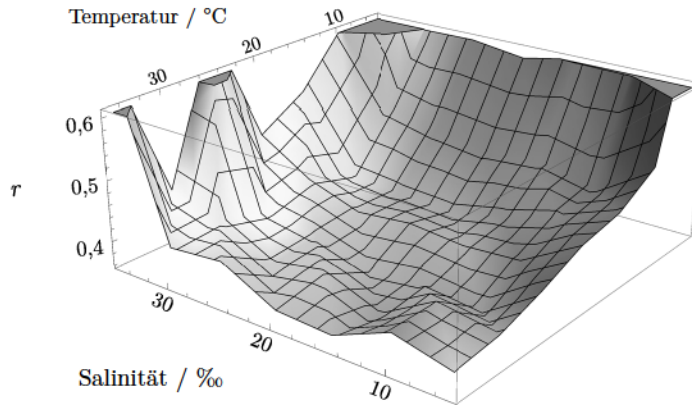


Abb. A.5. Pearson-Bravais-Korrelationskoeffizient r zwischen den Mess- und Prognosepunkten. Der Korrelationskoeffizient stellt ein dimensionsloses Maß für den Grad des linearen Zusammenhangs zwischen der Mess- und Prognosedichte bei derselben Salinität und Temperatur dar. Der Zusammenhang ist in der Mitte des S - T -Gitters am schwächsten, da hier viele Messpunkte in einen Prognosepunkt eingehen, und wird zum Rand hin stärker, da dort weniger Messpunkte in einen Prognosepunkt eingehen. Eine Streuung bzw. Unsicherheit in einem Messpunkt wirkt sich daher in der Mitte schwächer auf die Streuung bzw. Unsicherheit in einem Prognosepunkt aus als an den Rändern. Die Unsicherheit in einem Residuum ist in der Mitte deutlich kleiner als am Rand. Das ist in der Verifizierung zu berücksichtigen, da Inkonsistenzen sonst nicht vollständig identifiziert werden.

(v) Die Prognosepunkte für 0 ‰ bis 40 ‰ und 0 °C bis 40 °C wurden mit den Dichtezustandsgleichungen ($n = 15\,000$) generiert:

$$\left\{ \begin{array}{l} \{0 \text{ ‰}, 0 \text{ °C}, \{0 \text{ kg m}^{-3}, \dots, 0 \text{ kg m}^{-3}\}\}, \\ \dots, \\ \{40 \text{ ‰}, 40 \text{ °C}, \{\Delta\rho_{0,n}^{\text{Pr},1}, \dots, \Delta\rho_{0,n}^{\text{Pr},15\,000}\}\} \end{array} \right\}. \quad (\text{A.69})$$

Vor der Randomisierung mit 15 000 Datenpunkten zeigten mehrere Randomisierungen mit 1 500 Datenpunkten keine signifikanten Unterschiede in der Prognosedichte.

(vi) Die Unsicherheit in der Dichtezustandsgleichung wurde mit den Prognosepunkten geschätzt, indem die Spannen für Wahrscheinlichkeiten von 95,45 % bestimmt wurden.

(vii) Die Residuen wurden mit den Mess- und Prognosepunkten errechnet:

$$\left\{ \begin{array}{l} \{5 \text{ ‰}, 5 \text{ °C}, \{\Delta_1^1, \dots, \Delta_1^{15\,000}\}\}, \\ \dots, \\ \{35 \text{ ‰}, 35 \text{ °C}, \{\Delta_{49}^1, \dots, \Delta_{49}^{15\,000}\}\} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \{5 \text{ ‰}, 5 \text{ °C}, \{\Delta\rho_{0,1}^1, \dots, \Delta\rho_{0,1}^{15\,000}\}\}, \\ \dots, \\ \{35 \text{ ‰}, 35 \text{ °C}, \{\Delta\rho_{0,49}^1, \dots, \Delta\rho_{0,49}^{15\,000}\}\} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \{5 \text{ ‰}, 5 \text{ °C}, \{\Delta\rho_{0,1}^{\text{Pr},1}, \dots, \Delta\rho_{0,1}^{\text{Pr},15\,000}\}\}, \\ \dots, \\ \{35 \text{ ‰}, 35 \text{ °C}, \{\Delta\rho_{0,49}^{\text{Pr},1}, \dots, \Delta\rho_{0,49}^{\text{Pr},15\,000}\}\} \end{array} \right\}. \quad (\text{A.70})$$

(viii) Die Unsicherheiten in den Residuen wurden analog geschätzt. Die Mess- und Prognosepunkte sind unterschiedlich stark korreliert (\rightarrow Abb. A.5).

Für Konsistenz der Dichtezustandsgleichung $\Delta\rho_0(p_0)$ mussten 95,45 % bzw. 46 der 49 Residuen kleiner sein als die Residuenunsicherheiten. Da fünf Residuen größer waren, wurde die Unsicherheit allmählich vergrößert, bis das Kriterium erfüllt war. Die vergrößerte Unsicherheit

von 2 g m^{-3} wurde für 0 ‰ bis 35 ‰ und 5 °C bis 35 °C übernommen. Für andere Salinitäten und Temperaturen wurde vereinfachend die höchste Unsicherheit in 0–35 ‰ und $0\text{--}5 \text{ °C}$, 35–40 ‰ und $0\text{--}5 \text{ °C}$, 35–40 ‰ und $5\text{--}35 \text{ °C}$, 35–40 ‰ und $35\text{--}40 \text{ °C}$ sowie 0–35 ‰ und $35\text{--}40 \text{ °C}$ übernommen.

Die Randomisierungen wurden mit einem Computeralgebrasystem (RandomCA-Algorithmus des Mathematica 9, Wolfram Research Inc., Champaign, Vereinigte Staaten) umgesetzt. Lineare und nichtlineare Minimierungen der Summen varianzgewichteter Residuenquadrate wurden mit dem Newton- und Quasi-Newton-Verfahren durchgeführt (Trott, 2006).

Hochdruckdichte. Die Unsicherheit in $\Delta\rho(p) = \Delta\rho(p_0) + \Delta\Delta\rho(p) + \Delta\rho_L$ wurde analog der in $\Delta\rho(p_0)$ bestimmt. Zu Salinität und Temperatur kam der Druck hinzu, was den Algorithmus umfassender machte. In der Verifizierung der Konsistenz gab es keine Residuen, die größer waren als die zugehörige Unsicherheit. Deshalb wurde die Unsicherheit in $\Delta\rho(p)$ für 0 ‰ bis 35 ‰ und 5 °C bis 35 °C nicht erhöht. Stattdessen wurde, analog der Extrapolationspunkte, die jeweils höchste Unsicherheit sektionsweise übernommen. Für Drücke über 65 MPa wurden zusätzlich 30 ‰ aufgeschlagen, da die Extrapolation weit über den gemessenen Druck hinausging.

A.4.1.2 Kraft zwischen Spule und Permanentmagnet

Kraft auf den Permanentmagnet. In einem magnetischen Flotationsdensimeter wird ein Schwebekörper mit einem Permanentmagnet in einem Fluid, dessen Dichte zu messen ist, zum Schweben gebracht. Mit der Spulenstromstärke wird die Kraft auf den Permanentmagnet so geregelt, dass der Schwebekörper ruht. Die Kraft auf den Magnet F_{Mag} ist für eine Ringspule ohne Metallkern im Äquilibrium (Bignell, 2006):

$$F_{\text{Mag}} = m \cdot G(z, R) = m \cdot \frac{-3}{2} \cdot \mu \cdot \frac{R^2 \cdot z}{\sqrt{(R^2 + z^2)^5}} \cdot I, \quad (\text{A.71})$$

wobei m das magnetische Moment, $G(z, R)$ der Gradient der magnetischen Flussdichte entlang der z -Achse durch den Spulenmittelpunkt, μ die Permeabilität des Fluids zwischen Magnet und Spule, R der Spulenradius, z die Entfernung zwischen Magnet und Spule sowie I die Stromstärke sind. Robertson (2013) diskutierte Gleichungen für Zylinderspulen, die sich jedoch nicht analytisch lösen lassen.

Fasst man die magnetische Kraft mit der Kopplungskonstante f zu $F_{\text{Mag}} = f \cdot I$ zusammen und bestimmt f durch eine Justierung mit Wasser so, dass der Auftrieb des Schwebekörpers bei der Justierung durch zusätzliche Platingewichte verändert wird, gilt für die Standardmeerwasserdichte ρ im Äquilibrium (Millero, 1967, Millero *et al.*, 1976):

$$\Delta\rho = \rho - \rho^{\text{H}_2\text{O}} = \frac{f \cdot (I - I^{\text{H}_2\text{O}})}{V_{\text{K}} + m_{\text{Pt}}/\rho_{\text{Pt}}}, \quad (\text{A.72})$$

wobei I und $I^{\text{H}_2\text{O}}$ die Stromstärken der (Standardmeerwasser-)Messung und (Wasser-)Justierung, V_{K} das Schwebekörpervolumen, m_{Pt} und ρ_{Pt} die Platinmasse und -dichte sind.

Permeabilität. Da Standardmeerwasser und Wasser unterschiedliche Permeabilitäten aufweisen, ist die Kopplungskonstante in der Messung und Justierung unterschiedlich: $\mu \neq \mu^{\text{H}_2\text{O}} \implies f \neq f^{\text{H}_2\text{O}}$. Sowohl für eine Zylinder- als auch eine Ringspule gilt: $F_{\text{Mag}} \propto \mu \cdot I$. Daraus folgt für die

Messung nach der Justierung: $\mu/\mu^{\text{H}_2\text{O}} = f/f^{\text{H}_2\text{O}}$, sofern der Permanentmagnet in derselben Position war. Die Kopplungskonstante für Standardmeerwasser kann deshalb mit der für Wasser bestimmt werden.

Die Permeabilitäten wurden berechnet durch: $\mu = \mu_0 \cdot (1 + \chi)$, wobei $\mu_0 = 4 \cdot \pi \times 10^{-7} \text{ N A}^{-2}$ die Permeabilität im Vakuum, $\chi = -8,25 \times 10^{-6}$ und $\chi^{\text{H}_2\text{O}} = -9,04 \times 10^{-6}$ die dimensionslosen Volumensuszeptibilitäten des Meerwassers mit 29 ‰ (Imhmed, 2012) und Wassers waren. Die Abweichung in der Relativedichte aufgrund der Permeabilitätsdifferenz wurde errechnet aus: $\Delta\rho(f, f^{\text{H}_2\text{O}}) - \Delta\rho(f = f^{\text{H}_2\text{O}})$, wobei $f = f^{\text{H}_2\text{O}} = -3,5308 \text{ g A}^{-1}$ für 25 °C , $I = 0,4 \text{ A}$ und $I^{\text{H}_2\text{O}} = 0,15 \text{ A}$, $m_{\text{Pt}} = 0,7 \text{ g}$, $\rho_{\text{Pt}} = 21\,450 \text{ kg m}^{-3}$ und $V_{\text{K}} = 32 \text{ cm}^{-3}$ waren. Die Kopplungskonstante $f^{\text{H}_2\text{O}}$, Stromstärken sowie Platinmasse und -dichte wurden einem Diagramm zur Justierung des Flotationsdensimeters entnommen (Millero, 1967) und entsprachen der Meerwasserdichte $\Delta\rho = 28 \text{ kg m}^{-3}$. Die Rechnung ergab eine Dichteabweichung in der Größenordnung von $0,01 \text{ g m}^{-3}$.

Schwebekörpervolumen. V_{K} wurde rechnerisch um ΔV_{K} verändert und $\Delta\rho(V_{\text{K}} + \Delta V_{\text{K}})$ mit $\Delta\rho(V_{\text{K}})$ verglichen, um die Sensitivität einer Messung der Standardmeerwasserdichte auf das Schwebekörpervolumen zu beziffern. Eine Änderung des $\Delta V_{\text{K}}/V_{\text{K}}$ um 10^{-4} ergab eine Dichteabweichung von nur 3 g m^{-3} .

Schwebekörperposition. z wurde rechnerisch um Δz verändert, um die Sensitivität einer Messung der Standardmeerwasserdichte auf die Schwebekörper- bzw. Magnetposition zu beziffern. Sei die Distanz zwischen Magnet und Spule $z + \Delta z$, so gilt: $f(z + \Delta z)/f(z) = (z + \Delta z)/z \cdot [(R^2 + z^2)/(R^2 + (z + \Delta z)^2)]^{5/2}$. Mit obigen $f^{\text{H}_2\text{O}}$, I , $I^{\text{H}_2\text{O}}$, m_{Pt} , ρ_{Pt} und V_{K} der Rechnung für die Permeabilitätsdifferenz sowie dem Spulenradius $R = 20 \text{ mm}$ und $z = 40 \text{ mm}$ folgt für $\Delta z = 3 \text{ }\mu\text{m}$ eine Dichteabweichung von 10 g m^{-3} . R und z wurden mithilfe einer Skizze und Maßangabe des Flotationsdensimeters abgeschätzt (Millero, 1967).

A.4.1.3 Schallgeschwindigkeitsdichte

Die Dichteänderungen $\Delta\rho = \rho(p) - \rho(p_0)$ des Standardmeerwassers und Wassers wurden mit der Schallgeschwindigkeit c prognostiziert. Das Differenzialgleichungssystem aus:

$$\frac{\partial\rho}{\partial p} = \frac{1}{c^2} - \left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)^2 \cdot \frac{T}{c_p \cdot \rho^2} \quad \text{und} \quad (\text{A.73})$$

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = -\frac{T}{\rho^3} \cdot \left(2 \cdot \left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right)^2 - \rho \cdot \frac{\partial^2\rho}{\partial T^2}\right) \quad (\text{A.74})$$

war durch Integration über $\Delta p = p - p_0$ mit den Randbedingungen $\rho(p_0)$ und $c_p(p_0)$ zu lösen, wobei c_p die isobare Wärmekapazität war. Die Näherung $\Delta\rho/\Delta p \approx c^{-2}$ genügte für Schätzungen der Unsicherheit in der Dichte.

Um die Wasserdichteänderung mit der Schallgeschwindigkeit nach Belogolskii *et al.* (1999) zu prognostizieren, wurden $\rho(p_0)$ und $c_p(p_0)$ mit IAPWS-95 errechnet. Um die Standardmeerwasserdichteänderung mit der Schallgeschwindigkeit nach Del Grosso & Mader (1972) zu prognostizieren, wurden $\rho(p_0)$ mit IAPWS-95 und der Dichtezustandsgleichung sowie $c_p(p_0)$ nach Jamieson *et al.* (1969) errechnet.

A.4.1.4 Thermodynamische Temperatur und ITS-90

Die thermodynamische Temperatur ist durch den absoluten Nullpunkt von 0 K und den Wassertripelpunkt von 273,16 K definiert. Um Messungen der thermodynamischen Temperatur zu vereinfachen, wurde die Internationale Temperaturskala von 1990 eingeführt (Preston-Thomas, 1990). Die ITS-90 legt Fixtemperaturen fest, bei denen Thermometer kalibriert werden; beispielsweise der Wassertripelpunkt oder die Galliumschmelztemperatur von 29,7646 °C. Das gilt auch für die internen Thermometer der Biegeschwingerdensimeter.

Da die Festlegung jeder Fixtemperatur selbst auf eine Messung der thermodynamischen Temperatur zurückgeht und neuere Messungen abweichende (Fix-)Temperaturen ergaben, bezifferten Fischer *et al.* (2011) die Differenzen zwischen den thermodynamischen und ITS-90-Temperaturen. Die Temperaturdifferenz für 0 °C bis 40 °C wird approximiert durch:

$$\frac{T - T_{90}}{\text{mK}} \approx 0,142 \cdot \frac{T_{90}}{^{\circ}\text{C}}, \quad (\text{A.75})$$

wobei T und T_{90} die thermodynamische und ITS-90-Temperatur sind. Für 40 °C folgt die höchste Temperaturdifferenz von 6 mK. Die Unsicherheit beträgt weniger als 0,5 mK. Setzt man die Temperaturdifferenz für 40 °C in die Dichtezustandsgleichung ein, findet sich eine Dichtedifferenz von höchstens 0,2 g m⁻³ für 40 ‰ und 0,101 325 MPa.

A.4.2 Daten

Tab. A.14. Relativedichte $\Delta\rho_0 = \Delta\rho_0(p_0) + \Delta\Delta\rho_0(p)$ für $5\text{‰} \leq S \leq 35\text{‰}$ und $5\text{°C} \leq T \leq 35\text{°C}$.

S ‰	T °C	$\Delta\rho_0(p_0)$ kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{EFF}	$\Delta\Delta\rho_0(p)$ kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{EFF}	$\Delta\Delta\rho_0(p)$ kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{EFF}	$\Delta\Delta\rho_0(p)$ kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{EFF}	$\Delta\Delta\rho_0(p)$ kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{EFF}
		0,101 325 MPa			5 MPa			10 MPa			15 MPa			20 MPa		
5	5	3,9768	0,7	37	-0,0221	3,4	8	-0,0447	3,4	8	-0,0659	3,4	8	-0,0861	3,4	8
	10	3,9034	0,7	38	-0,0177	3,4	8	-0,0382	3,4	8	-0,0594	3,4	8	-0,0774	3,4	8
	15	3,8472	0,7	37	-0,0186	3,4	8	-0,0364	3,4	8	-0,0543	3,4	9	-0,0724	3,5	9
	20	3,7975	0,7	32	-0,0147	3,4	8	-0,0327	3,4	8	-0,0494	3,5	9	-0,0651	3,5	9
	25	3,7618	0,7	37	-0,0155	3,4	9	-0,0298	3,5	9	-0,0445	3,6	10	-0,0585	3,6	10
	30	3,7267	0,7	38	-0,0146	3,5	9	-0,0280	3,5	9	-0,0422	3,7	11	-0,0552	3,7	11
	35	3,7037	0,7	37	-0,0163	3,5	9	-0,0302	3,5	9	-0,0421	3,8	12	-0,0544	3,8	13
10	5	7,9317	0,8	51	-0,0424	3,8	12	-0,0845	3,8	13	-0,1250	3,7	12	-0,1714	3,8	12
	10	7,7908	0,8	52	-0,0377	3,8	12	-0,0761	3,8	13	-0,1125	3,8	12	-0,1483	3,8	12
	15	7,6766	0,8	51	-0,0338	3,8	12	-0,0677	3,8	13	-0,1003	3,8	13	-0,1312	3,8	13
	20	7,5809	0,8	45	-0,0304	3,8	12	-0,0649	3,8	13	-0,0958	3,9	14	-0,1236	3,9	14
	25	7,5039	0,8	51	-0,0281	3,8	13	-0,0575	3,8	13	-0,0868	4,0	15	-0,1135	4,0	15
	30	7,4399	0,8	51	-0,0273	3,8	13	-0,0555	3,8	13	-0,0813	4,0	16	-0,1082	4,1	16
	35	7,3861	0,8	51	-0,0278	3,8	13	-0,0527	3,8	13	-0,0783	4,1	18	-0,1030	4,2	18
15	5	11,8812	0,8	53	-0,0620	4,1	17	-0,1245	4,1	17	-0,1856	4,1	17	-0,2448	4,1	17
	10	11,6734	0,8	54	-0,0584	4,1	17	-0,1109	4,1	17	-0,1640	4,1	17	-0,2215	4,2	18
	15	11,5050	0,8	53	-0,0504	4,1	17	-0,1003	4,1	18	-0,1490	4,2	18	-0,1975	4,2	18
	20	11,3644	0,8	47	-0,0449	4,1	17	-0,0903	4,1	18	-0,1356	4,2	19	-0,1822	4,3	19
	25	11,2474	0,8	53	-0,0449	4,1	18	-0,0876	4,2	18	-0,1291	4,3	20	-0,1720	4,3	21
	30	11,1497	0,8	53	-0,0414	4,1	18	-0,0815	4,2	18	-0,1207	4,4	22	-0,1593	4,4	22
	35	11,0718	0,8	53	-0,0381	4,2	18	-0,0750	4,2	18	-0,1131	4,5	23	-0,1470	4,5	24
20	5	15,8306	0,8	62	-0,0817	4,4	23	-0,1628	4,5	23	-0,2426	4,4	22	-0,3224	4,5	23
	10	15,5596	0,8	62	-0,0750	4,4	23	-0,1477	4,5	23	-0,2211	4,5	23	-0,2945	4,5	23
	15	15,3331	0,8	62	-0,0654	4,4	23	-0,1308	4,5	23	-0,1950	4,5	24	-0,2588	4,6	24
	20	15,1495	0,8	55	-0,0598	4,4	23	-0,1198	4,5	23	-0,1804	4,6	25	-0,2414	4,6	25
	25	14,9935	0,8	62	-0,0556	4,4	23	-0,1115	4,5	23	-0,1650	4,6	26	-0,2206	4,7	27
	30	14,8641	0,8	62	-0,0517	4,5	23	-0,1043	4,5	24	-0,1571	4,7	28	-0,2080	4,8	28
	35	14,7613	0,8	62	-0,0503	4,5	23	-0,1001	4,5	24	-0,1494	4,8	30	-0,1985	4,8	30
25	5	19,7826	0,9	69	-0,1018	5,0	35	-0,2032	5,0	36	-0,3042	5,1	35	-0,4008	5,2	34
	10	19,4452	0,9	70	-0,0896	5,0	35	-0,1781	5,0	36	-0,2680	5,1	36	-0,3541	5,2	35
	15	19,1706	0,9	69	-0,0824	5,0	35	-0,1638	5,0	36	-0,2455	5,1	37	-0,3257	5,2	35
	20	18,9371	0,8	63	-0,0746	5,0	35	-0,1517	5,0	36	-0,2243	5,2	38	-0,2984	5,3	37
	25	18,7480	0,9	69	-0,0693	5,0	35	-0,1393	5,1	36	-0,2072	5,2	39	-0,2751	5,3	38
	30	18,5921	0,9	69	-0,0644	5,0	36	-0,1319	5,1	37	-0,1956	5,3	41	-0,2592	5,4	40
	35	18,4602	0,9	69	-0,0619	5,0	36	-0,1254	5,1	37	-0,1860	5,4	44	-0,2475	5,5	42
30	5	23,7370	0,9	90	-0,1187	4,9	33	-0,2407	5,0	34	-0,3606	4,7	27	-0,4740	4,8	27
	10	23,3380	0,9	89	-0,1074	4,9	33	-0,2155	5,0	34	-0,3223	4,8	28	-0,4260	4,9	27
	15	23,0107	0,9	89	-0,0980	4,9	33	-0,1927	5,0	34	-0,2869	4,8	29	-0,3839	4,9	28
	20	22,7372	0,9	81	-0,0887	4,9	33	-0,1769	5,0	34	-0,2637	4,8	30	-0,3512	4,9	29
	25	22,5104	0,9	88	-0,0834	4,9	33	-0,1635	5,0	34	-0,2452	4,9	31	-0,3284	5,0	31
	30	22,3230	0,9	88	-0,0785	4,9	33	-0,1556	5,0	34	-0,2329	5,0	33	-0,3078	5,1	32
	35	22,1655	0,9	88	-0,0746	4,9	34	-0,1490	5,0	35	-0,2218	5,1	35	-0,2938	5,2	34
35	5	27,6944	0,9	89	-0,1385	4,9	33	-0,2775	5,0	34	-0,4126	4,7	27	-0,5488	4,8	27
	10	27,2392	0,9	90	-0,1225	4,9	33	-0,2466	5,0	34	-0,3697	4,8	28	-0,4894	4,9	27
	15	26,8604	0,9	87	-0,1114	4,9	33	-0,2250	5,0	34	-0,3351	4,8	29	-0,4443	4,9	28
	20	26,5433	0,9	82	-0,1031	4,9	33	-0,2069	5,0	34	-0,3098	4,8	30	-0,4097	4,9	29
	25	26,2813	0,9	88	-0,0952	4,9	33	-0,1927	5,0	34	-0,2867	4,9	31	-0,3807	5,0	31
	30	26,0602	0,9	90	-0,0893	4,9	33	-0,1812	5,0	34	-0,2694	5,0	33	-0,3578	5,1	32
	35	25,8827	0,9	88	-0,0846	4,9	34	-0,1724	5,0	35	-0,2572	5,1	35	-0,3397	5,2	34

S – Salinität, u – kombinierte Unsicherheit und ν_{EFF} – effektive Freiheitsgrade.

A.4 Dichtezustandsgleichung

Tab. A.14 (Fortsetzung).

<i>S</i> ‰	<i>T</i> °C	$\Delta\Delta\rho_0(p)$ kg m ⁻³	<i>u</i> g m ⁻³	ν_{EFF}	$\Delta\Delta\rho_0(p)$ kg m ⁻³	<i>u</i> g m ⁻³	ν_{EFF}	$\Delta\Delta\rho_0(p)$ kg m ⁻³	<i>u</i> g m ⁻³	ν_{EFF}	$\Delta\Delta\rho_0(p)$ kg m ⁻³	<i>u</i> g m ⁻³	ν_{EFF}	$\Delta\Delta\rho_0(p)$ kg m ⁻³	<i>u</i> g m ⁻³	ν_{EFF}
		26 MPa			33 MPa			41,5 MPa			52 MPa			65 MPa		
5	5	-0,1107	3,4	8	-0,1383	3,4	8	-0,1724	3,4	8	-0,2088	3,5	8	-0,2536	3,6	9
	10	-0,0961	3,4	8	-0,1202	3,4	8	-0,1476	3,5	9	-0,1834	3,5	9	-0,2218	3,6	9
	15	-0,0917	3,5	9	-0,1148	3,5	9	-0,1414	3,5	9	-0,1741	3,6	10	-0,2089	3,7	10
	20	-0,0855	3,5	10	-0,1024	3,6	10	-0,1269	3,6	10	-0,1566	3,7	11	-0,1925	3,8	11
	25	-0,0757	3,6	11	-0,0945	3,7	11	-0,1171	3,7	11	-0,1431	3,8	12	-0,1752	3,9	12
	30	-0,0712	3,7	12	-0,0890	3,8	12	-0,1093	3,8	13	-0,1340	3,9	13	-0,1635	4,0	14
	35	-0,0722	3,8	13	-0,0897	3,9	13	-0,1084	3,9	14	-0,1316	4,0	15	-0,1590	4,1	15
10	5	-0,2189	3,8	12	-0,2691	3,8	13	-0,3293	3,9	13	-0,4057	4,0	13	-0,4946	4,2	12
	10	-0,1918	3,8	13	-0,2404	3,9	13	-0,2965	4,0	13	-0,3642	4,1	13	-0,4434	4,3	12
	15	-0,1713	3,9	14	-0,2152	3,9	14	-0,2654	4,0	14	-0,3266	4,2	14	-0,3970	4,3	13
	20	-0,1605	3,9	14	-0,2003	4,0	15	-0,2478	4,1	15	-0,3023	4,2	15	-0,3680	4,4	14
	25	-0,1463	4,0	16	-0,1837	4,1	16	-0,2262	4,2	16	-0,2786	4,3	16	-0,3404	4,5	15
	30	-0,1402	4,1	17	-0,1737	4,2	17	-0,2155	4,3	18	-0,2635	4,4	18	-0,3217	4,6	16
	35	-0,1350	4,2	19	-0,1666	4,3	19	-0,2062	4,4	20	-0,2529	4,5	19	-0,3070	4,7	18
15	5	-0,3151	4,2	18	-0,3942	4,3	18	-0,4887	4,4	17	-0,5992	4,6	14	-0,7296	4,9	11
	10	-0,2860	4,2	18	-0,3568	4,3	18	-0,4396	4,5	17	-0,5378	4,6	15	-0,6546	4,9	12
	15	-0,2545	4,3	19	-0,3201	4,4	19	-0,3959	4,5	18	-0,4849	4,7	16	-0,5915	5,0	12
	20	-0,2340	4,3	20	-0,2941	4,4	20	-0,3648	4,6	19	-0,4485	4,8	17	-0,5531	5,0	13
	25	-0,2214	4,4	21	-0,2782	4,5	21	-0,3429	4,6	20	-0,4189	4,8	18	-0,5093	5,1	14
	30	-0,2067	4,5	23	-0,2584	4,6	23	-0,3189	4,7	22	-0,3923	4,9	19	-0,4770	5,2	15
	35	-0,1919	4,6	25	-0,2401	4,7	25	-0,2995	4,8	23	-0,3707	5,0	20	-0,4527	5,3	16
20	5	-0,4144	4,6	23	-0,5184	4,7	21	-0,6427	4,9	18	-0,7891	5,2	14	-0,9603	5,6	10
	10	-0,3777	4,6	23	-0,4690	4,7	22	-0,5774	4,9	19	-0,7078	5,2	14	-0,8626	5,6	10
	15	-0,3343	4,7	24	-0,4201	4,8	23	-0,5204	5,0	19	-0,6395	5,3	15	-0,7807	5,6	10
	20	-0,3092	4,7	25	-0,3850	4,8	24	-0,4762	5,0	20	-0,5879	5,3	15	-0,7162	5,7	11
	25	-0,2847	4,8	27	-0,3560	4,9	25	-0,4418	5,1	21	-0,5425	5,4	16	-0,6649	5,8	11
	30	-0,2671	4,8	28	-0,3353	5,0	27	-0,4165	5,2	23	-0,5120	5,4	17	-0,6257	5,8	12
	35	-0,2555	4,9	30	-0,3203	5,1	28	-0,3962	5,2	24	-0,4868	5,5	18	-0,5936	5,9	12
25	5	-0,5158	5,3	30	-0,6463	5,5	23	-0,7992	5,8	16	-0,9794	6,3	10	-1,1898	6,9	7
	10	-0,4567	5,3	30	-0,5714	5,6	24	-0,7085	5,9	16	-0,8687	6,3	11	-1,0598	7,0	7
	15	-0,4172	5,4	31	-0,5256	5,6	24	-0,6496	5,9	17	-0,7970	6,4	11	-0,9713	7,0	7
	20	-0,3850	5,4	32	-0,4825	5,6	25	-0,5975	6,0	17	-0,7328	6,4	11	-0,8942	7,0	7
	25	-0,3531	5,5	34	-0,4440	5,7	26	-0,5508	6,0	18	-0,6763	6,5	12	-0,8260	7,1	8
	30	-0,3328	5,5	35	-0,4185	5,8	27	-0,5178	6,1	19	-0,6357	6,5	12	-0,7776	7,2	8
	35	-0,3179	5,6	37	-0,3976	5,8	28	-0,4937	6,1	19	-0,6070	6,6	12	-0,7409	7,2	8
30	5	-0,6091	5,0	24	-0,7631	5,2	19	-0,9479	5,5	14	-1,1606	6,0	9	-1,4143	6,6	6
	10	-0,5476	5,0	25	-0,6877	5,2	20	-0,8503	5,5	14	-1,0461	6,0	9	-1,2723	6,6	6
	15	-0,4949	5,1	25	-0,6202	5,3	20	-0,7717	5,6	14	-0,9500	6,0	10	-1,1584	6,7	6
	20	-0,4524	5,1	26	-0,5680	5,3	21	-0,7022	5,6	15	-0,8639	6,1	10	-1,0535	6,7	7
	25	-0,4213	5,2	28	-0,5298	5,4	22	-0,6559	5,7	15	-0,8079	6,1	10	-0,9851	6,8	7
	30	-0,3965	5,2	29	-0,4983	5,4	23	-0,6193	5,8	16	-0,7607	6,2	11	-0,9283	6,8	7
	35	-0,3783	5,3	31	-0,4746	5,5	24	-0,5884	5,8	17	-0,7228	6,3	11	-0,8815	6,9	7
35	5	-0,7060	5,0	24	-0,8846	5,2	19	-1,1012	5,5	14	-1,3515	6,0	9	-1,6477	6,6	6
	10	-0,6304	5,0	25	-0,7909	5,2	20	-0,9811	5,5	14	-1,2055	6,0	9	-1,4701	6,6	6
	15	-0,5727	5,1	25	-0,7169	5,3	20	-0,8907	5,6	14	-1,0951	6,0	10	-1,3358	6,7	6
	20	-0,5274	5,1	26	-0,6634	5,3	21	-0,8226	5,6	15	-1,0134	6,1	10	-1,2355	6,7	7
	25	-0,4913	5,2	28	-0,6152	5,4	22	-0,7648	5,7	15	-0,9389	6,1	10	-1,1482	6,8	7
	30	-0,4622	5,2	29	-0,5785	5,4	23	-0,7167	5,8	16	-0,8804	6,2	11	-1,0779	6,8	7
	35	-0,4373	5,3	31	-0,5490	5,5	24	-0,6801	5,8	17	-0,8371	6,3	11	-1,0214	6,9	7

S – Salinität, *u* – kombinierte Unsicherheit und ν_{EFF} – effektive Freiheitsgrade.

Tab. A.15. Relativedichte $\Delta\rho_0$
für 1 °C und 0,101 325 MPa.

S ‰	$\Delta\rho_0$ kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}
10	8,0654	0,8	47
15	12,0789	0,8	53
20	16,0904	0,8	63
25	20,1004	0,8	64
30	24,1166	0,9	85
35	28,1312	0,9	85

S – Salinität, u – kombinierte Unsicherheit und ν_{Eff} – effektive Freiheitsgrade.

Tab. A.16. Relativedichte $\Delta\rho_0 = \Delta\rho_0(p_0) + \Delta\Delta\rho_0(p)$ für $S = 2$ ‰.

S ‰	T °C	$\Delta\rho_0(p_0)$ kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}	$\Delta\Delta\rho_0(p)$ kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}	$\Delta\Delta\rho_0(p)$ kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}	$\Delta\Delta\rho_0(p)$ kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}	$\Delta\Delta\rho_0(p)$ kg m ⁻³	u g m ⁻³	ν_{Eff}
		0,101 325 MPa			5 MPa			10 MPa			15 MPa			20 MPa		
2	5	1,5935	1,1	6	-0,0094	3,1	6	-0,0179	3,1	6	-0,0273	3,0	5	-0,0369	3,0	5
	10	1,5644	1,1	6	-0,0079	3,1	6	-0,0180	3,1	6	-0,0250	3,1	5	-0,0327	3,1	5
	15	1,5421	1,1	6	-0,0072	3,1	6	-0,0135	3,1	6	-0,0207	3,1	6	-0,0279	3,1	6
	20	1,5219	1,1	6	-0,0053	3,1	6	-0,0126	3,1	6	-0,0187	3,2	6	-0,0240	3,2	6
	25	1,5066	1,1	6	-0,0054	3,1	6	-0,0119	3,1	6	-0,0179	3,3	7	-0,0232	3,3	7
		26 MPa			33 MPa			41,5 MPa			52 MPa			65 MPa		
2	5	-0,0450	3,0	5	-0,0573	3,0	5	-0,0708	3,0	5	-0,0863	3,0	5	-0,1035	3,0	5
	10	-0,0431	3,1	5	-0,0524	3,1	5	-0,0645	3,1	5	-0,0770	3,1	5	-0,0931	3,1	6
	15	-0,0362	3,1	6	-0,0452	3,1	6	-0,0557	3,2	6	-0,0690	3,2	6	-0,0852	3,2	6
	20	-0,0311	3,2	6	-0,0385	3,2	6	-0,0491	3,2	7	-0,0597	3,3	7	-0,0744	3,3	7
	25	-0,0302	3,3	7	-0,0381	3,3	7	-0,0461	3,3	7	-0,0571	3,4	8	-0,0708	3,4	8

S – Salinität, u – kombinierte Unsicherheit und ν_{Eff} – effektive Freiheitsgrade.

A.5 Publikationen

Fachartikel

Schmidt H, Wolf H & Hassel E (2016): A method to measure the density of seawater accurately to the level of 10^{-6} , *Metrologia*, 53, 2, 770–86, DOI: 10.1088/0026-1394/53/2/770.

Schmidt H, Seitz S, Hassel E & Wolf H (2018): The density–salinity relation of standard seawater, *Ocean Science*, 14, 1, 15–40, DOI: 10.5194/OS-14-15-2018(-SUPPLEMENT).

Konferenz- und Tagungsbeiträge

Schmidt H, Wolf H & Hassel E (2013): A substitution method for high precision density measurements of seawater, 2nd International Conference on Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics (2nd THERMAM), 27.–28. März, Rostock.

Schmidt H, Wolf H, Seitz S & Hassel E (2015): The conductance–density relation of standard seawater, IAPWS Annual Meeting, 29. Juni – 3. Juli, Stockholm, Schweden.

Schmidt H, Wolf H & Hassel E (2015): Seawater density comparison 2014, IAPWS Annual Meeting, 29. Juni – 3. Juli, Stockholm, Schweden, DOI: 10.13140/RG.2.2.28647.55207.

Schmidt H (2017): Consistency verification of equations of state – Significance of the correlation between measured and predicted data, 6th THERMAM, 17.–18. Juli, Rostock, DOI: 10.13140/RG.2.2.10997.06888.