

# CONTRIBUȚII PRIVIND ETALONAREA DENSIMETRELOR DIN STICLĂ PRIN CÂNTĂRIRE HIDROSTATICĂ – METODA CUCKOW

## CONTRIBUTIONS REGARDING HYDROMETERS CALIBRATION USING HYDROSTATIC WEIGHING – CUCKOW'S METHOD

Gabriela MAREȘ

INSTITUTUL NAȚIONAL DE METROLOGIE  
NATIONAL INSTITUTE OF METROLOGY

**Rezumat:** Metoda cântăririi hidrostactice reprezintă metoda adecvată de etalonare a densimetrelor/alcoolmetrelor din sticlă, pentru un institut de metrologie care trebuie să asigure uniformitatea și trasabilitatea măsurărilor. Este folosită de cele mai multe institute de metrologie din lume, pentru etalonarea densimetrelor în intervalul de măsurare de la  $600 \text{ kg/m}^3$  la  $2000 \text{ kg/m}^3$ , cu o incertitudine extinsă mai mică decât jumătatea valorii diviziunii. În lucrare sunt prezentate considerente teoretice și practice privind dezvoltarea metodei Cuckow în cadrul INM.

**Cuvinte cheie:** Cântărire hidrostactică, densimetru, metoda Cuckow.

**Abstract:** The hydrostatic weighing method represents the appropriate method to calibrate glass hydrometers / alcoholmeters in a metrology institute that have to assure measurement uniformity and traceability. This method is used by several metrology institutes worldwide to calibrate hydrometers in the range of  $(600 \dots 2000) \text{ kg/m}^3$  with an expanded uncertainty of less half of the indication's width. In this paper both theoretical and practical considerations regarding the development of the Cuckow's method in the INM are presented.

**Key words:** hydrostatic weighing, hydrometer, Cuckow's method

### 1. INTRODUCERE

Densimetrele din sticlă, cunoscute și sub denumirea de areometre, sunt cele mai simple, larg utilizate și extrem de eficiente instrumente folosite pentru măsurarea densității lichidelor de la  $600 \text{ kg/m}^3$  la  $2000 \text{ kg/m}^3$ , la o temperatură specificată ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$  sau  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ) cu diferite clase de exactitate. Clasele de exactitate sunt stabilite în funcție de distanța între diviziuni, intervalul de măsurare și eroarea tolerată.

Densimetrele sunt folosite în industria chimică și petrolieră pentru măsurarea densității sau greutatea specifică a lichidelor, în industria berii pentru determinarea concentrației alcoolice, în industria zahărului pentru determinarea concentrației masice a zahărului din soluții, în industria laptelui pentru determinarea conținutului de grăsimi corelat cu densitatea laptelui. Indiferent de denumirea lor (alcoolmetre, lactodensimetre, densimetre BRIX), densimetrele măsoară doar densitatea lichidului. Denumirea corespunde modului în care este gradată scara precum și a unității de măsură.

Densitatea lichidului este măsurată direct, prin adâncimea de imersie a tijei și citirea

### 1. INTRODUCTION

Glass hydrometers, also known in Romanian language as 'areometre' are the simplest, widely used and extremely efficient instruments to measure the liquid density ranging from  $600 \text{ kg/m}^3$  to  $2000 \text{ kg/m}^3$ , at a specified temperature of  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  or  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ , with different accuracy classes. The accuracy classes are established based on the width of the graduated interval, measurement range and the tolerated error.

Hydrometers are used in the chemical and petroleum industry to measure the density or specific weight of liquids, in brewer industry to determine the alcoholic concentration, in sugar industry to determine the mass concentration of sugar in solutions, in milk industry to determine the fat content in correlation with the milk density. By whatever name they may be called (alcoholmeters, lactometers, BRIX hydrometers), the hydrometers measure only the density of liquid. The name corresponds to the way the scale is graduated and to the measurement unit.

Liquid density is directly measured, by the immersion depth of the stem and the reading of

reperului corespunzător a scării gradate cu suprafața orizontală a lichidului.

Metoda dezvoltată în cadrul INM pentru etalonarea densimetrelor este metoda Cuckow, care are avantajul folosirii unui singur lichid etalon precum și obținerea unei incertitudini de atribuire a corecției mult mai bune. Această metodă de etalonare este adecvată pentru un institut de metrologie care trebuie să asigure uniformitatea și trasabilitatea măsurărilor. Este folosită de cele mai multe institute de metrologie din lume, pentru etalonarea densimetrelor în intervalul de măsurare de la  $600 \text{ kg/m}^3$  la  $2000 \text{ kg/m}^3$ , cu o incertitudine extinsă mai mică decât jumătatea valorii diviziunii.

Densimetrele pot fi etalonate la diferite repere de pe scara gradată (de regulă la 10%, 50% și 90% din intervalul de măsurare), măsurând forța arhimedică când densimetrul este cântărit întâi în aer și apoi imersat într-un singur lichid etalon, a cărui densitate este cunoscută la temperatura de referință, iar tija este conectată la o balanță printr-un fir metalic. Adâncimea de imersie a densimetrului (la reperele la care se face etalonarea) este reglată astfel încât, mijlocul reperului gradat să fie aliniat la suprafața orizontală a lichidului.

## 2. PRINCIPII TEORETICE

Abordarea teoretică a etalonării densimetrelor prin metoda Cuckow se bazează pe trei ecuații de echilibru obținute din situații și condiții diferite.

A) Dacă densimetrul plutește liber într-un lichid cu densitatea  $\rho_x$ , la temperatura de referință  $T_0$ , ecuația de echilibru este :

$$mg + \pi D\gamma_x = gV\rho_x + gv\rho_{a1} \quad (1)$$

unde:  $m$  - masa densimetrului;

$g$  - accelerația gravitațională locală;

$D$  - diametrul tijeii densimetrului;

$\rho_{a1}$  - densitatea aerului în momentul citirii densimetrului;

$\gamma_x$  - tensiunea superficială a lichidului;

$V$  - volumul densimetrului (partea imersată în lichid);

$v$  - volumul tijeii densimetrului deasupra suprafeței lichidului.

B) Atunci când un densimetru este cântărit în aer folosind greutăți etalon, asupra lui acționează două forțe: greutatea densimetrului în aer și forța arhimedică datorată aerului dislocuit

the scale's indication that corresponds to the horizontal surface of the liquid.

The method developed in the INM to calibrate hydrometers is the Cuckow's method, having the advantage to use only one standard liquid and to obtain a better uncertainty of the assigned correction. This calibration method is appropriate for a metrology institute having the aim to ensure the measurement uniformity and traceability. This method is used by most of the metrology institutes worldwide to calibrate the hydrometers in the range of (600 ... 2000)  $\text{kg/m}^3$  with an expanded uncertainty of less half of the indication's width.

The hydrometers can be calibrated at different indications on the graduated scale (as a rule at 10 %, 50 %, and 90 % of the measurement range), by measuring the Archimedes' force when the hydrometer is firstly weighted in air and then it is immersed in a single standard liquid of known density at the reference temperature, and the stem is connected to the balance through out a metallic sheet. The immersion depth of the hydrometer (at the indications where the calibration is performed) is adjusted in such a way the half of the graduated indication to be in line to the horizontal surface of the liquid.

## 2. THEORETICAL PRINCIPLES

The theoretical approach of the calibration of the hydrometers using the Cuckow's method is based on the three equilibrium equations obtained in different conditions and situations:

A) In the case the hydrometer floats free in a liquid of  $\rho_x$  density, at the reference temperature of  $T_0$ , the equilibrium equation is:

$$mg + \pi D\gamma_x = gV\rho_x + gv\rho_{a1} \quad (1)$$

where:  $m$  is the mass of hydrometer;

$g$  – local gravity acceleration;

$D$  – diameter of stem of hydrometer;

$\rho_{a1}$  - density of the air at the moment of reading hydrometer's indication;

$\gamma_x$  – surface tension of the liquid;

$V$  – volume of hydrometer (the part immersed in liquid)

$v$  – volume of the stem of hydrometer above the surface of the liquid.

B) when a hydrometer is weighted in air using standards of mass, two forces act upon it: the weight of hydrometer in air and the Archimedes' force - due to the air replaced by

de volumul densimetrului. Ecuația de echilibru este:

$$M_a \times g \left( 1 - \frac{\rho_{a2}}{\rho_w} \right) = mg - g(V + v)[1 + \beta(T_2 - T_0)]\rho_{a2} \quad (2)$$

unde:  $M_a$  - masa densimetrului în aer;  
 $\rho_w$  - densitatea maselor etalon;  
 $\beta$  - coeficientul expansiune termică a sticlei din care este construit densimetrul;  
 $T_2$  - temperatura aerului în timpul cântării;  
 $\rho_{a2}$  - densitatea aerului din timpul cântării.  
 Neglijând produsul  $v\beta(T_2 - T_0)$  din ecuația (3) se obține:

$$M_a \left( 1 - \frac{\rho_{a2}}{\rho_w} \right) \cong m - V\rho_{a2}[1 + \beta(T_2 - T_0)] - v\rho_{a2} \quad (3)$$

C) Densimetrul este cântărit, fiind parțial imersat într-un lichid de referință cu densitatea  $\rho_L$ , la același reper ca și în cazul A), și la temperatura  $T_3$  (astfel volumul  $V$  rămâne neschimbat). Asupra lui acționează două tipuri de forțe și anume: greutatea densimetrului și forța datorată tensiunii superficiale  $\gamma_L$  a lichidului (care urcă pe tija densimetrului), care sunt echilibrate de forța arhimedică sau ascensională a lichidului (dislocuit de volumul  $V$  al densimetrului sub suprafața lichidului) și a aerului (dislocuit de volumul  $v$  al tijei densimetrului deasupra suprafeței lichidului). Ecuația de echilibru este:

$$M_L g \left( 1 - \frac{\rho_{a3}}{\rho_w} \right) = mg' + \pi D \gamma_L - g' V \rho_L [1 + \beta(T_3 - T_0)] - g' v \rho_{a3} [1 + \beta(T_3 - T_0)] \quad (4)$$

unde:  $M_L$  - masa densimetrului în lichidul de referință;  
 $\rho_{a3}$  - densitatea aerului în momentul cântării hidrostactice;  
 $g'$  - accelerația gravitațională la nivelul lichidului.

Deoarece contribuția datorată gradientului de accelerație gravitațională este neglijabilă,  $g' \cong g$ , ecuația (4) devine:

$$M_L \left( 1 - \frac{\rho_{a3}}{\rho_w} \right) = m + \frac{\pi D \gamma_L}{g} - V \rho_L [1 + \beta(T_3 - T_0)] - v \rho_{a3} \quad (5)$$

Considerând că schimbările în densitatea aerului  $\rho_a$ , în volumul densimetrului ( $V+v$ ) sunt neglijabile, deasemenea și termenii  $v\rho_a$  - reprezentând forța arhimedică a aerului

the volume of hydrometer. The equilibrium equation is:

where:  $M_a$  - is the mass of hydrometer in air;  
 $\rho_w$  - density of standards of mass;  
 $\beta$  - coefficient of cubic expansion of the glass used to construct the hydrometer;  
 $T_2$  - air temperature during the weighting;  
 $\rho_{a2}$  - density of air during the weighting.  
 Neglecting  $v\beta(T_2 - T_0)$  from the eq.(3), one obtains:

C) The hydrometer is weighted being partially immersed in a reference liquid of  $\rho_L$  density, at the same mark as in the case A) at the temperature  $T_3$  (thus the volume remains unchanged). Two types of forces act against it: the weight of hydrometer and the force due to the surface tension  $\gamma_L$  of the liquid (climbing on the stem of hydrometer); the two forces are equilibrated by the Archimedes' force (or buoyancy) of the liquid (displaced by the volume  $V$  of hydrometer under the surface of liquid) and of the air (displaced by the volume  $v$  of the stem of hydrometer above the surface of liquid). The equilibrium equation is:

where: -  $M_L$  is the mass of hydrometer in the reference liquid;  
 $\rho_{a3}$  - density of the air during the hydrostatic weighting;  
 $g'$  - gravity acceleration at the liquid level.

Since the contribution of gravity acceleration gradient is negligible,  $g' \cong g$ , the equation (4) becomes:

Considering that the changes in the air density  $\rho_a$  and in the volume of hydrometer ( $V+v$ ) are negligible, and further considering the term  $v\rho_a$  (representing the Archimedes' force of

dezlucit de volumul  $v$  al tijei densimetrului deasupra suprafeței lichidului sunt neglijabili, densitatea lichidului,  $\rho_x$ , în care densimetrul plutește liber la reperul corespunzător, poate fi determinată combinând ecuațiile (1), (3) și (5):

$$\rho_x \cong (\rho_L - \rho_a) \frac{\left[ M_a \left( 1 - \frac{\rho_{a2}}{\rho_w} \right) + \pi D \gamma_x g^{-1} \right]}{\left[ M_a \left( 1 - \frac{\rho_{a2}}{\rho_w} \right) - M_L \left( 1 - \frac{\rho_{a3}}{\rho_w} \right) + \pi D \gamma_L g^{-1} \right]} \times [1 + \beta(T_3 - T_0)] + \rho_{a2} \quad (6)$$

### 3. DEZVOLTAREA METODEI CUCKOW ÎN CADRUL INM

În vederea dezvoltării metodei Cuckow în cadrul colectivului s-a ales următorul ansamblu de măsurare :

- balanță electronică etalon secundar ordinul III, fabricație Mettler Toledo tip AB 304-S; rezoluția de 0,1 mg; sarcină maximă 320 g;
- sistem de termostatare format dintr-un cilindru cu manta de termostatare în care se introduce lichidul de referință, poziționat sub balanță și introdus într-o baie Thomson de 70 l, cu o stabilitate a temperaturii de  $\pm 0,02$  °C;
- termometru digital cu termorezistență din platină, model DPT 100;
- micrometru cu pârghie, cu valoarea diviziunii de 0,002 mm;
- sistem de prindere a densimetrului care se etalonează, suspendat de balanță printr-un fir de inox cu diametrul de 0,7 mm;
- lupă pentru citirea reperului;
- pompă peristaltică pentru alinierea nivelului lichidului la reperul dorit;
- echipament de măsurare a condițiilor atmosferice ambiante în momentul cântărilor, format din higrometru electronic, tip TESTO 350M/XL-454 cu rezoluția de 0,1 °C, respectiv 0,1 % umiditate relativă și barometru digital, tip OPUS 10 TPR, cu incertitudinea extinsă  $U=12$  Pa.

Procedura de etalonare a densimetrelor din sticlă prin metoda Cuckow constă în cinci cântăriri independente ale densimetrului supus etalonării, întâi în aer apoi parțial imersat într-un lichid de referință, aliniind suprafața lichidului la reperul dorit a se etalona. Etalonarea se realizează în trei puncte (reper) ale scării gradate a densimetrului, (de obicei 10 %, 50%, 90 % din scara densimetrului). Densitatea lichidului de referință este determinată cu ajutorul unui densimetru

the air displaced by the volume  $v$  of the stem of hydrometer above the surface of liquid) as negligible too, then it can be determined the density of liquid  $\rho_x$  where the hydrometer freely floats at the corresponding indication by combining the equations (1), (3) and (5):

### 3. DEVELOPMENT OF CUCKOW'S METHOD IN INM

To develop the Cuckow's method within the Physico-chemical Group of the INM it was chosen the following measurement system:

- balance, secondary measurement standard III order, Mettler Toledo AB 304-S type; resolution of 0.1 mg, maximum load of 320 g;
- thermostatic system consisting of a cylinder with thermostatic coating where the reference liquid is introduced. The cylinder is placed under the balance and it is introduced in Thomson bath of 70 L, having a temperature stability of  $\pm 0.02$  °C;
- digital thermometer with Pt resistance, DPT model;
- micrometer with lever having the indication value of 0.002 mm;
- system to hang the calibrated hydrometer, suspended on the balance by a stainless steel wire having a diameter of 0.7 mm;
- ocular to read the indication;
- peristaltic pump to align the level of liquid at the desired indication;
- equipment to measure the environmental atmospheric conditions at weighting time, consisting of an electronic hygrometer, TESTO 350M/XL-454 type, with a resolution of 0.1 °C and 0.1 % relative humidity, and a digital barometer, OPUS 10 TPR type, having an expanded uncertainty of  $U=12$  Pa.

The practical procedure for calibrating glass hydrometer included five independent weights of the hydrometer to be calibrated, first in air and then partly immersed in a reference liquid, aligning the surface of the liquid at desired indication to be calibrated. Three points (indications) of the graduated scale of hydrometer are taken for calibration (usually 10 %, 50 % and 90 % from the graduated scale of hydrometer). The density of the reference liquid is determined by means of an electronic

electronic înainte și după etalonarea fiecărui densimetru din sticlă.

În tabelul 1 sunt prezentate incertitudinile standard datorate echipamentului folosit în cadrul laboratorului pentru realizarea metodei.

densimeter before and after the calibration of each glass hydrometer.

In table 1, standard measurement uncertainties due to the equipment used in the laboratory to realize the method are presented.

**Tabelul 1:** Contribuțiile tipice ale mărimilor de influență  
*Table 1: Typical contribution of the influence quantities*

Mărimia de influență/ <i>Influence quantity</i>	Incertitudinea standard/ <i>Standard uncertainty</i>
Densitatea lichidului de referință, $\rho_L$ <i>The density of the reference liquid</i>	0,01 kg/m <sup>3</sup>
Cântărirea în aer, $I_a$ <i>The indication of weighting in air</i>	0,2 mg
Cântărirea în lichid, $I_L$ <i>The indication of weighting in liquid</i>	0,3 mg
Densitate aer, $\rho_a$ <i>Density in air</i>	0,0054 kg/m <sup>3</sup>
Diametrul tijei, $D$ <i>Diameter of stem</i>	0,2 mm
Tensiunea superficială a lichidului, $\gamma_L$ <i>Surface tension of the liquid</i>	0,2 mN/m
Temperatura lichidului în jurul densimetrului, $T_L$ <i>The temperature of the liquid around the hydrometer</i>	0,05°C
Erori de citire <i>Reading errors</i>	0,0087 kg/m <sup>3</sup> -pt.div.0,1 kg/m <sup>3</sup> 0,0173 kg/m <sup>3</sup> -pt.div.0,2 kg/m <sup>3</sup> 0,0433 kg/m <sup>3</sup> -pt.div.0,5 kg/m <sup>3</sup>

#### 4. CARACTERIZAREA METROLOGICA A METODEI

S-au etalonat patru densimetre având intervale de măsurare și valori ale diviziunii diferite, și anume:

- 962,2 kg/m<sup>3</sup>...973,6 kg/m<sup>3</sup>; valoarea diviziunii 0,1 kg/m<sup>3</sup>;
- 910,0 kg/m<sup>3</sup>...940,0 kg/m<sup>3</sup>; valoarea diviziunii 0,2 kg/m<sup>3</sup>;
- 1120,0 kg/m<sup>3</sup>...1150 kg/m<sup>3</sup>; valoarea diviziunii 0,2 kg/m<sup>3</sup>;
- 1020,0 kg/m<sup>3</sup>...1040,0 kg/m<sup>3</sup>; valoarea diviziunii 0,5 kg/m<sup>3</sup>;

S-au stabilit corecțiile de aplicat în fiecare punct de etalonare, precum și incertitudinea de măsurare corespunzătoare.

S-au folosit două lichide de referință: alcool etilic p.a. și o soluție de alcool etilic și apă distilată având concentrația masică 33,8%.

Exemplu de calcul :

Etalonarea unui densimetru din sticlă, seria 7018, fabricatie Germania, aflat în dotarea colectivului, cu următoarele caracteristici:

- intervalul de măsurare: (1120,0...1150,0) kg/m<sup>3</sup>;
- valoarea diviziunii: 0,2 kg/m<sup>3</sup>;
- coeficient de dilatare termică  $\beta=2,6 \times$

#### 4. METROLOGICAL CHARACTERISATION OF THE METHOD

Four hydrometers were calibrated, each one having different measurement ranges and values of the indication, as follows:

- 962.2 kg/m<sup>3</sup>...973.6 kg/m<sup>3</sup>; indication value of 0.1 kg/m<sup>3</sup>;
- 910.0 kg/m<sup>3</sup>...940.0 kg/m<sup>3</sup>; indication value of 0.2 kg/m<sup>3</sup>;
- 1120.0 kg/m<sup>3</sup>...1150.0 kg/m<sup>3</sup>; indication value of 0.2 kg/m<sup>3</sup>;
- 1020.0 kg/m<sup>3</sup>...1040.0 kg/m<sup>3</sup>; indication value of 0.5 kg/m<sup>3</sup>.

The corrections to be applied to each calibration indication were established as well as the corresponding measurement uncertainty.

Two reference liquids were used: ethanol for analysis and a solution of alcohol in distilled water having the mass concentration of 33.8 %.

An example of calculation:

For the calibration of a glass hydrometer, serial number 7018, manufactured in Germany, existing in the group, the following characteristics were considered:

- measuring range: (1120.0...1150.0) kg/m<sup>3</sup>;
- value of indication of 0.2 kg/m<sup>3</sup>;
- coefficient of cubic expansion of  $\beta = 2.6$

$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ;

- tensiunea superficială: 55 mN/m.

Etalonarea a fost făcută în următoarele condiții de măsurare:

- temperatură aer: (23,8...24,7)  $^{\circ}\text{C}$ ;
- umiditate relativă: (32,6...34,3) %;
- presiune atmosferică: (991,1...991,7) hPa;
- accelerația gravitațională la nivelul

laboratorului:  $g = 9,80538 \text{ m/s}^2$ ;

- lichid de referință: alcool etilic p.a. cu

tensiunea superficială  $\gamma_L = 22,31 \text{ mN/m}$ .

Densitatea aerului s-a calculat cu formula BIMP din 2007 [11, 12] folosind valorile medii măsurate ale presiunii  $p$ , temperaturii  $t$ , umidității relative și considerând că fracția molară a  $\text{CO}_2$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0,04\%$  :

$$\rho_a / (10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}) = \left[ 3,483740 + 1,4446(x_{\text{CO}_2} - 0,0004) \cdot \frac{p}{ZT} (1 - 0,3780 \cdot x_v) \right] \quad (7)$$

S-a obținut valoarea  $\rho_a = 1,1572 \text{ kg/m}^3 \pm 0,0055 \text{ kg/m}^3$ . Incertitudinea de măsurare asociată a fost evaluată, luând în considerare atât incertitudinea asociată formulei BIMP, cât și incertitudinile datorate gradientilor de temperatură, presiune și umiditate relativă.

Etalonarea s-a efectuat în 3 puncte ale scării gradate, respectiv la reperele:  $1128,0 \text{ kg/m}^3$ ,  $1136,0 \text{ kg/m}^3$  și  $1150,0 \text{ kg/m}^3$ . La aceste repere s-a măsurat diametrul tije.

$\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ;

- surface tension of 55 mN/m;

The calibration was performed under the following measurement conditions:

- air temperature of (23.8...24.7)  $^{\circ}\text{C}$ ;
- relative humidity of (32.6...34.3) %;
- atmosphere pressure of (991.1...991.7) hPa;

- gravity acceleration of  $g = 9.80538 \text{ m/s}^2$ ;

- reference liquid: ethanol for analysis having the surface tension of  $\gamma_L = 22.31 \text{ mN/m}$ .

The air density was calculated with the BIMP equation given in 2007 [11, 12] using the average values of the measured pressure  $p$ , temperature  $T$ , relative humidity, considering the molar mass of  $\text{CO}_2$  of  $x_{\text{CO}_2} = 0.04\%$  .

The value  $\rho_a = 1.1572 \text{ kg/m}^3 \pm 0.0055 \text{ kg/m}^3$  was obtained. The associated measurement uncertainty was evaluated considering both the uncertainty associated with the BIMP eq. and the uncertainties associated with temperature, pressure and relative humidity gradients.

The calibration was performed in 3 points of the graduated scale: at  $1128.0 \text{ kg/m}^3$ ,  $1136.0 \text{ kg/m}^3$  and  $1150.0 \text{ kg/m}^3$ . At these indications, the diameter of the stem was also measured.

**Tablelul 2:** Rezultate obținute: pentru reperul  $1128,0 \text{ kg/m}^3$

**Table 2:** Results obtained for the  $1128.0 \text{ kg/m}^3$  mark

Indicații balanță la cântărirea în aer		Indicații balanță la cântărirea în lichidul de referință	
Nr. No.	Indication of balance at the weighting in air	Nr. No.	Indication of balance at the weighting in the reference liquid
1	115.0530 g	1	34.3001 g
2	115.0531 g	2	34.3004 g
3	115.0528 g	3	34.3007 g
4	115.0527 g	4	34.3005 g
5	115.0525 g	5	34.3003 g
Media indicațiilor Mean of indications		Media indicațiilor Mean of indications	
$I_a =$	115.053000 g	$I_L =$	34.300000 g
abaterea standard experimentală a mediei experimental standard deviation of the mean		abaterea standard experimentală a mediei experimental standard deviation of the mean	
$u_a =$	0.000 107 g	$u_L =$	0.000 100 g
eroarea de histerezis		eroarea de histerezis	
0.000 20 g		0.000 20 g	
incertitudine standard compusă		incertitudine standard compusă	
0.000 227 g		0.000 224 g	

**Tabelul 3.** Calcul densității și bugetul de incertitudini pentru reperul 1128,0 kg/m<sup>3</sup>  
**Table 3.** Density calculation and the uncertainty budget for 1128,0 kg/m<sup>3</sup>

**Calcul densitate si buget de incertitudini pentru reperul 1128,0 kg/m<sup>3</sup>**

Mărimile de influență	Valoare	Unitate	Incertitudine standard	Unitate	Grade de libertate	Distrib. utie	Coefficient de sensibilitate	Valoare	Unitate	Contributie [kg/m <sup>3</sup> ]
Densitate lichid de referință $\rho_L =$	0,791 690	g/cm <sup>3</sup>	0,000 010	g/cm <sup>3</sup>	50	N	$\frac{I_a + \pi D \gamma_x g^{-1}}{I_a - I_L + \pi D \gamma_L g^{-1}}$	1,425171	1	0,0143
Densitate aer $\rho_a =$	0,001157	g/cm <sup>3</sup>	0,0000054	g/cm <sup>3</sup>	1000000	R	$1 - \frac{I_a + \pi D \gamma_x g^{-1}}{I_a - I_L + \pi D \gamma_L g^{-1}}$	-0,425171	1	-0,0023
Masa în aer $I_a =$	115,053	g	0,000 227	g	4	N	$(\rho_L - \rho_a) \frac{-I_L + \pi D (\gamma_L - \gamma_x) g^{-1}}{(I_a - I_L + \pi D \gamma_L g^{-1})^2}$	-4160,54352	1/m <sup>3</sup>	-0,0009
Masa densimetruului în lichid de referință $I_L =$	34,3	g	0,000 224	g	4	N	$(\rho_L - \rho_a) \frac{I_a + \pi D \gamma_x g^{-1}}{(I_a - I_L + \pi D \gamma_L g^{-1})^2}$	13946,1159	1/m <sup>3</sup>	0,0031
Diametru tijă hidrometru $D =$	0,4553	cm	0,000 2	cm	1000000	R	$(\rho_L - \rho_a) \frac{\pi g^{-1} (I_a \gamma_x - I_L \gamma_x - I_a \gamma_L)}{(I_a - I_L + \pi D \gamma_L g^{-1})^2}$	72,7516075	kg/m <sup>4</sup>	0,0001
Tensiune superficială densimetru $\gamma_x =$	0,055	N/m	0,000 5	N/m	50	N	$(\rho_L - \rho_a) \frac{\pi D g^{-1}}{I_a - I_L + \pi D \gamma_L g^{-1}}$	14,2747769	(kg/m <sup>3</sup> )-(m/N)	0,0071
Tensiune superficială lichid referință $\gamma_L =$	0,02231	N/m	0,000 2	N/m	50	N	$(\rho_L - \rho_a) \frac{-\pi D g^{-1} (I_a + \pi D \gamma_x g^{-1})}{(I_a - I_L + \pi D \gamma_L g^{-1})^2}$	-20,3440008	(kg/m <sup>3</sup> )-(m/N)	-0,0041
Accelerație gravitațională locală $g =$	9,80538	m/s <sup>2</sup>	0,000 10	m/s <sup>2</sup>	1000000	R	$(\rho_L - \rho_a) \frac{\pi D (\gamma_L I_a - \gamma_x I_a + \gamma_x I_L)}{[g(I_a - I_L) + \pi D \gamma_L]^2}$	-0,03378126	(kg/m <sup>3</sup> )-(s <sup>2</sup> /m)	<0,0001
Temperatura de lucru (include uniformitatea și stabilitatea) $T_L =$	19,98	°C	0,05	°C	50	N	$(\rho_L - \rho_a) \frac{I_a + \pi D \gamma_x g^{-1}}{I_a - I_L + \pi D \gamma_L g^{-1}} \beta$	0,02816611	(kg/m <sup>3</sup> )/K	0,0014
Temperatura de referință $T_0 =$	20	°C	neaplicabil						neaplicabil	
Coefficient de dilatare termică sticla $\beta =$	2,50E-05	1/K	2,00E-06	1/K	50	N	$(\rho_L - \rho_a) \frac{I_a + \pi D \gamma_x g^{-1}}{I_a - I_L + \pi D \gamma_L g^{-1}} (T_3 - T_0)$	-22,5328915	(kg/m <sup>3</sup> )-K	<0,0001
Eroare de citire $e =$	0,0002	g/cm <sup>3</sup>	1,73205E-05	g/cm <sup>3</sup>	1000000	R	1	1	1	0,0173
Densitate în condiții de referință $\rho_x =$	1,127802	g/cm <sup>3</sup>					incertitudine standard compusă	$u_c =$	0,0243	kg/m <sup>3</sup>
							grade efective de libertate	$v_{eff} =$	382	
							factor distribuție Student	$t_{95}(v_{eff}) =$	1,97	
Densitate în condiții de referință $\rho_x =$	1127,802	kg/m <sup>3</sup>					incertitudine extinsă	$U_{95} =$	0,048	kg/m <sup>3</sup>

Incertitudinea standard compusă a fost obținută combinând toate incertitudinile standard ale mărimilor de influență care decurg din ecuația (6).

S-au obținut diferite incertitudini standard compuse în funcție de tipul densimetruului folosit la etalonare. Incertitudinea standard compusă depinde, în principal, de valoarea diviziunii densimetruului, de distanța între repere și de domeniul densimetruului de etalonat. În general, pentru fiecare tip de densimetru, distanța între repere este aproximativ constantă pe întreg domeniul, astfel încât, incertitudinea datorată erorii de citire crește cu valoarea diviziunii.

Incertitudinile parțiale datorate densității lichidului de referință, a tensiunii superficiale a lichidului de referință și a citirii densimetruului sunt predominante. Deasemenea, se observă că, pentru densimetrele cu valoarea diviziunii de 0,1 kg/m<sup>3</sup>, incertitudinea parțială datorată densității lichidului de referință este principala contribuție la incertitudinea standard compusă, această contribuție scade la jumătate pentru densimetrele cu valoarea diviziunii de 0,5 kg/m<sup>3</sup>, pentru care incertitudinea parțială datorată erorii de citire are contribuția principală.

Incertitudinile extinse obținute prin cântărire hidrostatică față de incertitudinile extinse obținute prin comparare directă (folosită pînă

The combined standard uncertainty was obtained by combining all standard uncertainties of the influence quantities given in the eq.(6).

Different combined standard uncertainties were obtained depending on the type of hydrometer used in calibration. In principle, the combined standard uncertainty depends on the indication value, the width between indications and the measurement range of the hydrometer. As a rule, for each type of hydrometer, the distance between indications is approximate constant on the entire range, thus the uncertainty due to the reading error increase with the indication value.

The uncertainties due to the density of the reference liquid, surface tension of the reference liquid and to the reading of the hydrometer are the predominant ones. Also, one can notice that for hydrometers having the indication value of 0.1 kg/m<sup>3</sup>, the uncertainty due to the reference liquid is the main contribution in the combined standard uncertainty. This contribution decreases to half for hydrometers having the indication value of 0.5 kg/m<sup>3</sup>. In such cases, the uncertainty due to the reading error is the main contribution.

A comparison between the expanded uncertainties obtained using the weighting method and the direct comparison (used up to

acum în laborator) sunt prezentate în tabelul 4:

now in the laboratory) is given in table 4.

**Tabelul 4:** Incertitudini extinse folosind metoda Cuckow și compararea directă  
**Table 4:** Expanded uncertainties estimated using the Cuckow's method and direct comparison

Valoarea diviziunii <i>Indication value</i>	Incertitudinea extinsă Metoda Cuckow <i>Expanded uncertainty Cuckow's method</i>	Incertitudinea extinsă Metoda comparării directe <i>Expanded uncertainty Direct comparison method</i>
0,1 kg/m <sup>3</sup>	0,03 kg/m <sup>3</sup>	0,1 kg/m <sup>3</sup>
0,2 kg/m <sup>3</sup>	0,05 kg/m <sup>3</sup>	0,1 kg/m <sup>3</sup>
0,5 kg/m <sup>3</sup>	0,10 kg/m <sup>3</sup>	0,2 kg/m <sup>3</sup>

## 5. CONCLUZII

Metoda de etalonare a densimetrelor din sticlă prin metoda Cuow, dezvoltată în cadrul laboratorului Mărimi Fizico-Chimice din INM a fost caracterizată din punct de vedere al repetabilității și reproductibilității, precum și prin estimarea incertitudinii extinse.

Rezultatele obținute au indicat o incertitudine extinsă comparabilă cu cele declarate în CMC-urile publicate pe site-ul BIPM.

## BIBLIOGRAFIE

- [1] OIML R44, Alcoholmeters and alcohol hydrometers for use in alcoholometry, 1985;
- [2] Gupta S.V., Practical Density Measurement and Hydrometry, *Bristol, Institute of Physics Publishing*, 2002;
- [3] Cuckow F.W., A new method on high accuracy for the calibration of reference standard hydrometers, *J.Chem.Ind.* 68 44-9, 1949;
- [4] Lorefice S. and Malego A., Calibration of hydrometers, *Meas. Sci. Technol.* 17, 2006, 2560-2566;
- [5] Picard A., Davis R.S., Glaser M. and Fujii K., Revised formula for the density of moist air (CIPM -2007), *Metrologia*, 45, 2008, 149-155;
- [6] Bignell N. The effect of dissolved air of the density of water, *Metrologia* vol 19, 1983, 57-59;
- [7] Lorefice S., Heinonen M. and Malec T., Bilateral comparison of hydrometer calibration between the IMGC-LNE and IMGC-MIKES, *Metrologia* 37, 2000, 141-7;
- [8] SR Ghid ISO/CEI 98-3 Incertitudine de măsurare. Partea 3: Ghid pentru exprimarea incertitudinii de măsurare (GUM:1995)

## 5. CONCLUSIONS

The calibration method of glass hydrometers using the Cuckow's method, developed in the Physico-chemical laboratory from the INM was characterized from the repeatability and reproducibility point of views, and for the measurement expanded uncertainty.

The results obtained up to now indicated an expanded uncertainty comparable to the one declared in different CMCs published on the BIPM database

## BIBLIOGRAPHY

- [1] OIML R44, Alcoholmeters and alcohol hydrometers for use in alcoholometry, 1985;
- [2] Gupta S.V., Practical Density Measurement and Hydrometry, *Bristol, Institute of Physics Publishing*, 2002;
- [3] Cuckow F.W., A new method on high accuracy for the calibration of reference standard hydrometers, *J.Chem.Ind.* 68 44-9, 1949;
- [4] Lorefice S. and Malego A., Calibration of hydrometers, *Meas. Sci. Technol.* 17, 2006, 2560-2566;
- [5] Picard A., Davis R.S., Glaser M. and Fujii K., Revised formula for the density of moist air (CIPM -2007), *Metrologia*, 45, 2008, 149-155;
- [6] Bignell N. The effect of dissolved air of the density of water, *Metrologia* vol 19, 1983, 57-59;
- [7] Lorefice S., Heinonen M. and Malec T., Bilateral comparison of hydrometer calibration between the IMGC-LNE and IMGC-MIKES, *Metrologia* 37, 2000, 141-7;
- [8] SR Ghid ISO/CEI 98-3 Incertitudine de măsurare. Partea 3: Ghid pentru exprimarea incertitudinii de măsurare (GUM:1995)



**Revizia științifică:**

*Mirella BUZOIANU:* doctor, cercetător științific gradul I, director INM e-mail: mirella.buzoianu@inm.ro

**Despre autor:**

*Gabriela MAREȘ,* cercetător științific gradul III, e-mail: gabriela.mareș@inm.ro

**Scientific revue:**

*Mirella BUZOIANU:* doctor, scientific researcher 1<sup>st</sup> degree director of INM e-mail: mirella.buzoianu@inm.ro

**About the author:**

*Gabriela MAREȘ,* scientific researcher 3<sup>rd</sup> degree, e-mail: gabriela.mareș@inm.ro