

WZORZEC TEMPERTURY W INSTYTUCIE NISKICH TEMPERATUR I BADAŃ STRUKTURALNYCH PAN WE WROCŁAWIU

Dnia 28 marca 2001 r. Prezes Głównego Urzędu Miar, wydał decyzję w sprawie ustanowienia państwowego wzorca jednostki miary temperatury w zakresie od 13,8033 K do 273,16 K w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu. Fakt ten został potwierdzony Świadectwem nr 14. Decyzję tę podtrzymał Prezes GUM w 2003 r. wydając nowe Świadectwo nr 16, po wprowadzeniu znowelizowanych przepisów prawnych odnoszących się do państwowych wzorców jednostek miar.

Dlaczego termometria niskotemperaturowa rozwinęła się osiągając najwyższy poziom – poziom wzorca państwowego – we Wrocławiu?

Historia polskiej termometrii niskotemperaturowej

Długa, bo ponad stuletnia jest historia polskiej termometrii niskotemperaturowej. Sięga końca XIX wieku, kiedy Karol Olszewski i Zygmunt Wróblewski skroplili w 1883 r. po raz pierwszy w świecie tlen i azot, a nieco później także argon. Do pomiaru temperatury badanych substancji Olszewski stosował termometry gazowe własnej konstrukcji, w których używał różnych gazów – między innymi wodoru i helu. Wyznaczył zależność temperatury skroplonych gazów (cieczy) od ciśnienia pary nasyconej; zależność ta stanowi podstawę działania termometrów kondensacyjnych – interpolacyjnych termometrów zastosowanych do wyznaczania temperatury Międzynarodowej Skali Temperatur z 1990 r. (MST-90) w zakresie najniższych temperatur od 0,65 K do 5 K.

Gazowy termometr Olszewskiego został zakupiony w okresie międzywojennym XX wieku przez wrocławskie środowisko naukowe. Spuściznę po przedwojennym laboratorium kriogenicznym przejęła w 1945 r. Politechnika Wrocławska. W 1954 r. – młody wówczas chemik, Bohdan Staliński, późniejszy dyrektor INTiBS PAN, skroplił na Politechnice wodór. W 1960 r. Wrocław miał ciekły hel; dzięki staraniom prof. Józefa Mazura została kupiona skraplarka helu. We Wrocławiu utworzono Zakład Niskich Temperatur, który początkowo organizacyjnie związany był z Instytutem Fizyki PAN w Warszawie, a w 1966 r. stał się trzonem nowo powstałego Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk. Podstawową dziedziną rozwijaną w INTiBS PAN była, i jest nadal, fizykochemia ciała stałego. 40 lat temu prowadzenie badań naukowych w Polsce wymagało samodzielnego opracowania i wykonania odpowiednich urządzeń pomiarowych, dlatego

w Instytucie obok zakładów naukowych utworzony został Zakład Kriotechniki z dużym zapleczem warsztatowym. W zakładzie tym projektowano, wykonywano, testowano, udoskonalano oryginalną aparaturę badawczą. Podstawowym elementem tej aparatury był oczywiście termometr. W zakresie najniższych temperatur stosowano początkowo helowe termometry kondensacyjne z manometrami rtęciowymi. Pierwsze termometry na bazie rezystorów węglowych opracowali B. Sujak i J. Rafałowicz. W Zakładzie Kriotechniki wykonano kilkadziesiąt sztuk rezystancyjnych termometrów krzemowych dla zakresu temperatur od 2 K do około 100 K, których autorem był L. Lipiński. Natomiast A. Szmyrka zainspirowana pojawiającymi się w literaturze naukowej doniesieniami, wyselekcjonowała spośród półprzewodnikowych diod krzemowych dostępnych w handlu takie, które charakteryzowały się monotoniczną, odtwarzalną zależnością napięcia od temperatury w bardzo szerokim zakresie temperatur od 4 K aż do temperatur pokojowych (300 K). Termometry diodowe przez szereg lat służyły do monitorowania temperatury zbiorników z cieciami kriogenicznymi oraz sterowania regulatorami temperatury produkowanymi w kooperacji z Instytutem przez Zakład Doświadczalny „Kriopan”. Termometry diodowe stały się też punktem wyjścia do współpracy z Instytutem Metrologii im. G. Colonnetti (IMGC) w Turynie, gdzie także prowadzono badań własności termometrycznych diod półprzewodnikowych. Miało to miejsce dokładnie 30 lat temu, w czerwcu 1978 r. Współpraca ta rozwija się do chwili obecnej. W IMGC pracownicy INTiBS po raz pierwszy zetknęli się z wzorcami temperatury najwyższej dokładności, w tym z pierwotnym termometrem gazowym oraz metodami realizacji międzynarodowej skali temperatury. Mieli także dostęp do szerokiego spektrum literatury naukowej, której brak było w Polsce. Zdobywane w IMGC doświadczenie przenoszono na grunt INTiBS.

Realizacja skali temperatury

W okresie od 1968 do 1990 r. obowiązywała Międzynarodowa Praktyczna Skala Temperatury z 1968 r. (MPST-68), której dolną granicą był punkt potrójny wodoru o temperaturze 13,81 K. Intensywny rozwój badań naukowych w zakresie jeszcze niższych temperatur, aż do ułamków milikelwina, wymagał wprowadzenia wzorców temperatury definiujących możliwie najniższe jej wartości. W 1976 r. Międzynarodowe Biuro Miar zarekomendowało Tymczasową Skalę Temperatury z 1976 r. dla zakresu od 0,5 K do 30 K (TST-76). W literaturze zachodniej skala ta znana jest pod nazwą EPT-76 (skrót pochodzi od nazwy skali w języku francuskim *Echelle Provisoire de Temperature de 1976 entre 0,5 K et 30 K*). TST-76 definiowała szereg punktów stałych, przy czym w przypadku tych, które wprowadziła już wcześniej MPST-68, uściślała liczbowe wartości ich temperatury przybliżając je do temperatury termodynamicznej. TST-76 wprowadziła też nowe punkty stałe definiowane przez temperatury przejścia w stan nadprzewodzący czystych metali. W INTiBS H. Manuszkiewicz opracował oryginalną metodę preparowania próbek do realizacji nadprzewodnikowych punktów stałych, a ich parametry termometryczne badał we współpracy z B. Fellmuthem w ASMW – ośrodku metrologicznym Berlina Wschodniego. Już w latach 80. TST-76 realizowana była w INTiBS zgodnie z zaleceniami Międzynarodowego Biura Miar.

Po wprowadzeniu TST-76 jeszcze kilkanaście lat trwały prace, których celem było ustanowienie nowej międzynarodowej skali temperatury. W 1987 r. XVIII Generalna Konferencja Miar zleciła Komitetowi Doradczemu dla Termometrii (CCT) opracowanie ostatecznej wersji skali temperatury, którą w 1989 r. Międzynarodowy Komitet Miar zatwierdził jako obowiązującą od 1 stycznia 1990 r. Skala nosi nazwę: Międzynarodowa Skala Temperatury z 1990 r. – MST-90. W Polsce MST-90 obowiązuje od 1 stycznia 1997 r. W tym czasie Instytut był już wyposażony w niezbędną do jej realizacji w zakresie niskich temperatur aparaturę. Dzięki współpracy z IMGC dysponował komórkami do realizacji punktów stałych MST-90 – punktu potrójnego wodoru 13,8033 K, neonu 24,5561 K, tlenu 54,3584 K i argonu 83,8058 K. Kilka kolejnych projektów badawczych sfinansowanych przez Komitet Badań Naukowych, a później Ministerstwo Nauki pozwoliło na zakup urządzeń pomiarowych – termometrów rezystancyjnych z czujnikami platynowymi, precyzyjnego mostka do pomiaru rezystancji tych termometrów, regulatorów temperatury, oporników wzorcowych itp. Wykonano także odpowiednie urządzenia kriogeniczne dostosowując ich konstrukcje do potrzeb wzorcowej termometrii niskotemperaturowej.

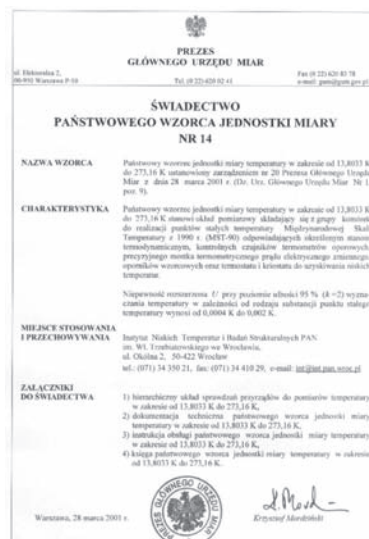
Gdy 1997 r. zachodnie instytuty metrologiczne przystąpiły do porównań parametrów metrologicznych wzorcowych komórek termometrycznych Instytut został zaproszony do wzięcia udziału w tych porównaniach. Porównania wykonywane były pod auspicjami EUROMETu (projekt EUROMET T nr 377 – *Star Intercomparison of Low-Temperature Fixed Points using Sealed Triple-Point Cells*), koordynatorem projektu był PTB w Berlinie. Dla Instytutu miały one bardzo istotne znaczenie, bowiem po raz pierwszy pokazały, że dokładność pomiarów osiągnięta w INTiBS jest porównywalna do dokładności w wiodących ośrodkach metrologicznych w świecie. Pozwoliły także traktować stanowisko i system pomiarowy jako wzorcowy dla zakresu niskich temperatur.

Dla realizacji MST-90 poniżej 273,16 K do 13,8033 K, gdzie temperatura definiowana jest za pomocą interpolacyjnego termometru rezystancyjnego z czujnikiem platynowym – typu kapsułkowego – wymagane jest wyznaczenie wartości rezystancji tego termometru w sześciu punktach stałych. Oprócz czterech wymienionych wyżej także w punkcie potrójnym rtęci o temperaturze 234,3156 K i w punkcie potrójnym wody. W INTiBS opracowano własną konstrukcję miniaturowej komórki do realizacji punktu potrójnego rtęci a jej parametry weryfikowano w porównaniach prowadzonych w IMGC i PTB. Natomiast punkt potrójny wody przez wiele lat realizowany był w komórce wykonanej w National Physical Laboratories. W 2002 r. przeprowadzono porównania międzylaboratoryjne komórek wody w GUM i INTiBS.

Państwowy wzorzec jednostki miary temperatury dla zakresu od 13,8033 K do 273,16 K

Badania nad realizacją MST-90 w zakresie niskich temperatur prowadzone w INTiBS były uzupełnieniem prac nad realizacją skali i opracowaniem państwowego wzorca jednostki miary temperatury w zakresie temperatur wyższych wykonywanych w Laboratorium Temperatury Głównego Urzędu Miar. Przy dużym zaangażowaniu pracowników GUM w INTiBS opracowano w 2000 r. wymaganą dla wzorca państwowego dokumentację i wy-

stąpiono do Prezesa GUM o uznanie wzorca temperatury dla zakresu niskich temperatur za państwowy wzorzec jednostki miary temperatury. Decyzja o uznaniu wzorca opracowanego w INTiBS za wzorzec państwowy zapadła 28 marca 2001 r.



Świadectwo państwowego wzorca jednostki miary nr 14

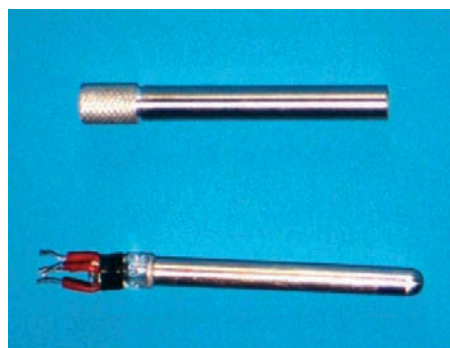
Państwowy wzorzec jednostki miary temperatury w zakresie od 13,8033 K do 273,16 K składał się z:

- komórek termometrycznych do realizacji punktów stałych MST-90,
- termometru rezystancyjnego z czujnikiem platynowym typu kapsułkowego,
- precyzyjnego mostka prądu elektrycznego zmiennego do pomiaru rezystancji termometru oraz oporników wzorcowych,
- termostatu i kriostatu do uzyskiwania niskich temperatur.

Niepewność rozszerzona U pomiaru temperatury została oszacowana na 0,0004 K do 0,002 K i zależała od realizowanego punktu stałego.



Komórka do realizacji punktu potrójnego tlenu



Miniaturowa komórka rtęci i termometr platynowy

Modernizacja państwowego wzorca jednostki miary

W 2005 r. Laboratorium Wzorca Temperatury w INTiBS otrzymało dotację finansową z funduszy strukturalnych na przeprowadzenie modernizacji wzorca i budowę stanowisk pomiarowych umożliwiających wykonywanie prac usługowych w celu zapewnienia spójności pomiarowej między wzorcem państwowym a wzorcowymi termometrami – projekt nr WKP_1/1.4.2/1/2004/1/1/2/2005 *Modernizacja i wyposażenie Laboratorium Wzorca Jednostki Temperatury dla zakresu niskich temperatur.*

Modernizacja objęła wymianę:

- komórek do realizacji punktów stałych;
 - pojedyncze komórki do realizacji punktu potrójnego wodoru, neonu, tlenu i argonu zastąpiono zestawem nazwanym „multicells”, zawierającym wszystkie substancje wzorcowe,

Jest to urządzenie nowej generacji opracowane przez europejskie instytuty metrologiczne w ramach projektu 5. Programu Ramowego nr G6RD-CT-1999-00114 *Improvement of European traceability in temperature measurements below 0 °C using permanently-sealed transportable multicell standards – MULTICELLS*. W realizacji projektu uczestniczył także INTiBS;



Multicells

- komórki do realizacji punktu potrójnego rtęci. Zakupiono komórkę wzorcową firmy ISOTECH wraz z termostatem. W komórce tej mogą być wzorcowane zarówno termometry platynowe typu kapsułkowego jak i termometry z długą nóżką stosowane w wyższym zakresie temperatur;
 - komórki do realizacji punktu potrójnego wody. Komórkę z NPL zastąpiono komórką wody firmy ISOTECH o znanym składzie izotopowym. Ponadto zakupiono termostat, w którym równocześnie można umieszczać i badać cztery komórki wody;



Termostaty do realizacji punktu potrójnego wody i rtęci

- mostek prądu elektrycznego zmiennego, model ASL F18, zastąpiono mostkiem prądu stałego, model MI 6015 T, o większej dokładności pomiaru – niepewność 0,02 ppm wraz z zestawem termostatowanych oporników wzorcowych firmy Tinsley;



Mostek MI 6015 T do pomiaru rezystancji termometrów platynowych

- zastosowano dwa termometry rezystancyjne z czujnikami platynowymi, które biorą udział w porównaniach kluczowych CCT-K2.4 koordynowanych przez National Research Council w Kanadzie;
- udoskonalono konstrukcję kriostatu adiabaticznego do uzyskiwania niskich temperatur, w którym znacznie zmniejszono pasożytnicze dopływy ciepła do komórek termometrycznych.



Kriostat adiabaticzny

Szacowana niepewność pomiaru U w nowym stanowisku wzorca państwowego wynosi od 0,25 mK dla punktu potrójnego wody do 0,43 mK dla punktu potrójnego tlenu.

Najlepsze możliwości pomiarowe Laboratorium znajdują się w bazie danym CMC Międzynarodowego Biura Miar.

Porównania międzynarodowe

14 października 1999 r. podpisano *Porozumienie o wzajemnym uznawaniu* państwowych wzorców jednostek miar oraz świadectw wzorcowania i świadectw pomiarów wydawanych przez państwowe instytuty metrologiczne, które znane jest jako porozumienie MRA, od nazwy w języku angielskim *Mutual Recognition Arrangement*. Sygnatariuszem porozumienia jest też Polska. Obok Głównego Urzędu Miar porozumieniem objęty jest Ośrodek Radioizotopów POLATOM w Świerku i Laboratorium Wzorca Temperatury INTiBS. Dla celów porozumienia przyjęto, że stopień równoważności wzorców jednostek miar oznacza,

do jakiego stopnia wzorce te są zgodne z wartościami odniesienia określonymi na podstawie porównań kluczowych. Najważniejszymi porównaniami kluczowymi w termometrii są:

CCT-K1: *Realizacja MST-90 od 0,65 K do 24,6 K,*

CCT-K2: *Realizacja MST-90 od 13,8 K do 273,16 K,*

CCT-K3: *Realizacja MST-90 od 83,8058 K do 933,473 K,*

CCT-K5: *Realizacja MST-90 między 962 °C i 1700 °C,*

CCT-K7: *Porównania komórek punktu potrójnego wody.*

Podział taki związany jest z definicją MST-90 i jej praktyczną realizacją.

Pierwsza seria porównań CCT-K1 przeprowadzona została w latach 1997 – 2001. Kontynuacją tych porównań są porównania kluczowe EUROMET.T-K1.1: Realizacja MST-90 w zakresie temperatur od 2,4 K do 24,5561 K przy użyciu termometrów rezystancyjnych ze stopu rod-żelazo prowadzone z inicjatywy PTB od 2007 r. Biorą w nich udział instytuty metrologiczne z Włoch (Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica – INRiM), Holandii (Nederlands Meetinstituut–Van Swinden Laboratorium – NMi-VSL), Anglii (National Physical Laboratory – NPL) oraz z Francji (Laboratoire National de Métrologie et d’Essais, Francja – LNE-INM/CNAM), a także INTiBS z Polski.

CCT-K2 to porównania równoważności pomiarów temperatury wykonywanych za pomocą interpolacyjnych termometrów rezystancyjnych z czujnikiem platynowym typu kapsułkowego, wzorcowanych w niskotemperaturowych punktach stałych poczynając od punktu potrójnego wodoru do punktu potrójnego wody. Pierwsze porównania kluczowe CCT-K2, w których uczestniczyło 7 instytutów metrologicznych, przeprowadzone zostały w latach 1997 – 1999. Do chwili obecnej pięć serii porównań CCT-K2 zostało zarejestrowanych w bazie danych BIPM; w porównaniach o numerze CCT-K2.4 uczestniczy INTiBS.

Fundamentalnymi dla termometrii porównaniami kluczowymi są porównania CCT-K7, a obecnie EUROMET.T-K7: *Porównania komórek punktu potrójnego wody.* Punkt potrójny wody jest podstawowym definicyjnym punktem MST-90, z realizacją którego ściśle związana jest dokładność realizacji jednostki miary temperatury – kelwina. W porównaniach EUROMET.T-K7 Polskę reprezentuje GUM, bowiem zgodnie z przyjętą procedurą porównań kluczowych w porównaniach może uczestniczyć tylko jeden przedstawiciel danego kraju. Dla komórek wody wchodzących w skład wzorca państwowego w INTiBS przeprowadzono w 2002 r. bilateralne porównania z GUM, które dawały powiązanie z CCT-K7, natomiast w latach 2006 – 2007 INTiBS przeprowadził bilateralne porównania komórek do realizacji punktu potrójnego wody z instytutem metrologii w Turynie (INRiM). W maju 2008 r. zostaną przeprowadzone porównania także w GUM.

Laboratorium Wzorca Temperatury INTiBS uczestniczy we wszystkich aktualnie prowadzonych międzynarodowych porównaniach wzorców temperatury, których celem jest określenie dokładności realizacji Międzynarodowej Skali Temperatury z 1990 r. w zakresie niskich temperatur oraz stopnia równoważności polskiego wzorca z wzorcami międzynarodowymi, tym samym wypełnia zalecenia Międzynarodowego Biura Miar zawarte w porozumieniu MRA.

Dr hab. Anna Szmyrka-Grzebyk
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław