

Bilateralne porównania komórek do realizacji punktu potrójnego wody i rtęci w GUM i INTiBS PAN

Anna Szmyrka-Grzebyk¹, Elżbieta Grudniewicz², Henryk Manuszkiewicz¹,

Władysław Roszkowski², Dominik Jancewicz¹, Aleksandra Kowal¹

¹ Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Laboratorium Wzorca Temperatury,

² Główny Urząd Miar, Zakład Fizykochemii

Termometrami interpolacyjnymi w szerokim zakresie temperatur definiowanych przez MST-90 są czujniki platynowe termometrów rezystancyjnych. W zakresie od 13,8033 K do 273,16 K jest to czujnik typu kapsułkowego, a w zakresie od $-189,3442\text{ }^{\circ}\text{C}$ (83,8058 K) do $961,78\text{ }^{\circ}\text{C}$ czujnik platynowy z długą nóżką. Oba czujniki muszą być wzorcowane w punkcie potrójnym argonu, rtęci i wody. W Polsce państwowy wzorzec jednostki temperatury dla niskich temperatur znajduje się w INTiBS, a wzorzec dla wyższych temperatur – w GUM. W celu określenia spójności pomiarowej między wzorcami GUM i INTiBS przeprowadzono bilateralne porównania dokładności realizacji temperatury punktu potrójnego wody i rtęci. Porównania te wykazały, że temperatura punktu potrójnego wody w komórce INTiBS jest o 0,20 mK niższa od temperatury w komórce GUM. Wynik ten potwierdza rezultaty uzyskane wcześniej w porównaniach międzynarodowych. Temperatura punktu potrójnego rtęci w komórce GUM i INTiBS pozostaje w bardzo dobrej zgodności 0,07 mK.

Bilateral comparison of cells for realization of the water and mercury triple points between GUM and INTiBS PAN

Standard platinum resistance thermometers, SPRTs, are interpolating thermometers in a wide temperature range defined by the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90). In the range from 13,8033 K (triple point of hydrogen) to 273,16 K (triple point of water) a capsule type SPRT is the interpolating instrument. In the higher temperature range from $-189,3442\text{ }^{\circ}\text{C}$ (triple point of argon) to $961,78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (freezing point of silver) a long stem platinum thermometer is recommended to be used for interpolation. Both types of SPRTs must be calibrated at the triple point of water and mercury (234,3156 K). In Poland a national temperature standard for the low temperature range was established at the Institute of Low Temperature and Structure Research (INTiBS PAN) in 2001, while the higher temperature standard is maintained at the Central Office of Measures (GUM). To determine traceability between these standards, bilateral comparisons of the triple point of water and mercury cells have been carried out. Results of the comparisons demonstrated a temperature difference equal to 0,20 mK between the triple point of water realized in the INTiBS cell and the GUM cell. The same difference was observed during international comparisons between INTiBS and INRiM in Italy. The triple point of mercury temperature in the both cells, GUM and INTiBS, were in agreement within 0,07 mK with a combined uncertainty of measurements $U = 0,33\text{ mK}$ for $k = 2$.

1. Wstęp

Międzynarodowa Skala Temperatury z 1990 r. (MST-90) [1] definiuje wartości temperatury w bardzo szerokim zakresie od 0,65 K aż do tysiąca stopni Celsjusza, przy czym dzieli ten szeroki zakres na kilka podzakresów, dla których rekomenduje stosowanie odpowiednich termometrów interpolacyjnych. W zakresie temperatury od 13,8033 K (punkt potrójny wodoru) do 273,16 K (punkt potrójny wody) termometrem interpolacyjnym jest czujnik platynowy termometru rezystancyjnego typu kapsułkowego wzorcowany w 6 punktach stałych, w tym w punkcie potrójnym wody i rtęci (234,3156 K). W zakresie wyższych temperatur termometrem interpolacyjnym jest także platynowy termometr rezystancyjny,

lecz o innej konstrukcji – czujnik platynowy z tzw. długą nóżką (ang. *long stem*). Termometr ten może być wykorzystywany jako interpolacyjny nie tylko w temperaturach powyżej punktu potrójnego wody, ale także w niskich temperaturach aż do punktu potrójnego argonu ($-189,3442\text{ }^{\circ}\text{C}$). Wówczas musi być wzorcowany także w punkcie potrójnym wody i rtęci.

Stanowisko do realizacji skali temperatury w zakresie niskich temperatur najwyższej dokładności, o randze państwowego wzorca jednostki miary temperatury, znajduje się w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN (INTiBS PAN) we Wrocławiu [2]. Państwowy wzorzec jednostki miary temperatury dla zakresu wyższych temperatur, poczynając od punktu potrójnego argonu aż do punktu krzepnięcia srebra o temperaturze $961,78\text{ }^{\circ}\text{C}$, utrzymywany jest w Głównym Urzędzie Miar (GUM) [3]. W obu przypadkach elementami wzorców są komórki do realizacji punktu potrójnego wody i rtęci. W celu określenia spójności pomiarowej między państwowymi wzorcami jednostki temperatury przeprowadzane są okresowo porównania międzylaboratoryjne komórek do realizacji wymienionych punktów stałych, będących elementami wzorców państwowych [4].

2. Eksperyment

Na przełomie 2009/2010 r., zgodnie z opracowanym wcześniej harmonogramem porównań, wykonano w INTiBS PAN serię pomiarów w punkcie potrójnym wody i rtęci, po czym komórki do realizacji tych punktów wraz z jednym czujnikiem platynowym termometru rezystancyjnego zostały przekazane do GUM. W Zakładzie Fizykochemii GUM dokonano bezpośredniego porównania parametrów metrologicznych komórek INTiBS PAN i GUM ustalając różnicę pomiędzy temperaturą realizacji każdego punktu potrójnego z zastosowaniem komórki GUM i INTiBS PAN.

Wyniki pomiarów rezystancji czujnika SPRT Hart/Fluke nr 4164 w punkcie potrójnym wody i rtęci wykonanych w INTiBS PAN przedstawiono w Tabeli 1. Funkcja $W(\text{Hg})$, zgodnie z definicją wprowadzoną przez Międzynarodową Skalę Temperatury z 1990 r. (MST-90), jest równa stosunkowi rezystancji termometru w punkcie potrójnym rtęci $R(\text{Hg})$ do rezystancji w punkcie potrójnym wody $R(\text{H}_2\text{O})$. Niepewność rozszerzona wyznaczenia funkcji $W(\text{Hg})$ dla termometru platynowego w punkcie potrójnym rtęci oszacowana została na $0,33\text{ mK}$ dla $k = 2$.

Tabela 1. Wyniki pomiarów uzyskane w INTiBS dla czujnika SPRT Hart/Fluke nr 4164 w punkcie potrójnym wody i rtęci

Nr pomiaru	$R(\text{H}_2\text{O})$ [Ω]	$R(\text{Hg})$ [Ω]	Funkcja $W(\text{Hg})$
1	25,5650875	21,580863	0,84415366
2	25,5650904	21,580851	0,84415314
3	25,5650944	21,580865	0,84415357
Wartość średnia	25,565091	21,580860	0,84415345

Wyniki pomiarów wykonanych w GUM przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Rezystancja czujnika SPRT YSI nr F01S4820 w punkcie potrójnym wody w komórce GUM i INTiBS PAN

Nr pomiaru	$R(\text{H}_2\text{O})$ GUM [Ω]	$R(\text{H}_2\text{O})$ INTiBS [Ω]	Δt [mK]
1	25,5355320	25,5355184	0,1359
2	25,5355376	25,5355153	0,2235
3	25,5355410	25,5355192	0,2180
4	25,5355406	25,5355225	0,1802
5	25,5355417	25,5355200	0,2170
6	25,5355545	25,5355327	0,2178
7	25,5355556	25,5355345	0,2113
Wartość średnia	25,5355433	25,5355232	0,2005

Różnice temperatury Δt obliczono z różnicy rezystancji czujnika (uwzględniając poprawki na samonagrzewanie czujnika i ciśnienie hydrostatyczne), stosując równanie:

$$\Delta t_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta R \cdot (dt/dR)_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

gdzie $(dt/dR)_{\text{H}_2\text{O}}$ jest współczynnikiem czułości czujnika w punkcie potrójnym wody.

Średnia wartość różnicy temperatury punktu potrójnego wody w komórce GUM i INTiBS PAN wynosiła:

$$\Delta t_{\text{H}_2\text{O}} = (t_{\text{GUM}} - t_{\text{INTiBS}}) = 0,20 \text{ mK} \pm 0,13 \text{ mK} \quad (2)$$

Ustalając składowe budżetu niepewności porównań GUM-INTiBS dla komórek wody opierano się na budżecie zastosowanym w porównaniach EURAMET.T-K7.1.

W GUM, analogicznie jak w INTiBS PAN, badano przebieg krzywych topnienia i krzepnięcia rtęci w komórce Hg M027(GUM) w całym obszarze przemiany fazowej, w którym temperatura substancji nie ulega zmianie.

Porównania parametrów metrologicznych komórek rtęci (odtworzalności temperatury punktu potrójnego) prowadzono równoległe z porównaniami parametrów komórek do realizacji punktu potrójnego wody wykonując każdego dnia, tym samym czujnikiem SPRT YSI nr F01S4820, pomiary temperatury w obu komórkach GUM i INTiBS PAN. W przypadku rtęci, z uwagi na stosunkowo krótki czas realizacji przemiany fazowej (kilka godzin) możliwe było wykonanie pomiarów rezystancji termometru dla kolejnych pięciu krzywych topnienia. Pomiary te dodatkowo pozwalały na ocenę odtwarzalności temperatury punktu potrójnego w poszczególnych komórkach po zestaleniu rtęci. W przypadku porównań temperatury punktu potrójnego wody dokonuje się pomiaru rezystancji termometru w obu komórkach przez kilka dni dla tego samego płaszcz lodowego, po czym płaszcz ten należy

stopić i następnie wytworzyć nowy płaszcz lodowy w komórce. Tak też zostały przeprowadzone porównania w GUM. Rezystancję czujnika SPRT YSI nr F01S4820 wyznaczono dla dwóch płaszczy lodowych w obu komórkach.

W Tabeli 3 podano wyniki porównań przeprowadzonych w GUM dla obu komórek rtęci. Różnice temperatury $\Delta t(\text{Hg})$ obliczono z różnicy wartości $W(\text{Hg})$, uwzględniając poprawki na samonagrzewanie czujnika i ciśnienie hydrostatyczne cieczy, przy czym zgodnie z MST-90:

$$W(\text{Hg}) = R(\text{Hg})/R(\text{H}_2\text{O}) \quad (4)$$

gdzie $R(\text{Hg})$ jest wartością rezystancji termometru wyznaczoną w punkcie potrójnym rtęci, a $R(\text{H}_2\text{O})$ wartością rezystancji w punkcie potrójnym wody.

Tabela 3. Wyniki pomiarów w GUM dla komórek rtęci GUM i INTiBS PAN

Nr pomiaru	Funkcja $W(\text{Hg})$ GUM	Funkcja $W(\text{Hg})$ INTiBS	$\Delta t(\text{Hg})$ [mK]
1	0,84419663	0,844197018	-0,095
2	0,84419681	0,844197017	-0,050
3	0,84419687	0,844197310	-0,108
4	0,84419682	0,844196984	-0,040
5	0,84419687	0,844196984	-0,029
Wartość średnia	0,84419680	0,844197063	-0,065

Na podstawie uzyskanych wyników oszacowano wartość różnicy temperatury punktu potrójnego rtęci w komórce GUM i INTiBS PAN:

$$\Delta t(\text{Hg}) = (t_{\text{GUM}} - t_{\text{INTiBS}}) = -0,07 \text{ mK} \pm 0,33 \text{ mK} \quad (3)$$

Składowe budżetu niepewności porównań GUM-INTiBS dla komórek rtęci oparto na budżecie zastosowanym w porównaniach EURAMET nr 916, uwzględniając również projekt EUROMET nr 552. Zatem oszacowana niepewność rozszerzona porównań (dla $k = 2$) o wartości 0,33 mK, uwzględniała wpływ zanieczyszczeń rtęci, ciśnienia gazu, ciśnienia hydrostatycznego, samonagrzewania czujnika, wymiany ciepła w komórce, stabilności temperatury opornika wzorcowego, rozrzutów wskazań.

3. Podsumowanie

Porównania pomiędzy GUM i INTiBS PAN pozwoliły na ustalenie różnic temperatury w realizacjach punktów stałych MST-90, punktu potrójnego wody i rtęci, w komórkach stanowiących elementy państwowych wzorców jednostki temperatury utrzymywanych w obu instytucjach. Uzyskane wyniki są zadowalające i dają podstawę do ich kontynuacji. W ramach kolejnego etapu porównań zostaną wykonane w INTiBS PAN analogiczne po-

miary, włączając obie komórki, w celu określenia różnic wynikających ze stosowanych metod i wyposażenia Instytutu. Kolejne wyniki pomiarów temperatury punktów stałych rtęci i wody realizowanych w posiadanych komórkach pozwolą na monitorowanie zmian parametrów metrologicznych wzorców utrzymywanych w GUM i INTiBS PAN oraz na wprowadzanie odpowiednich ulepszeń w stanowiskach pomiarowych tych wzorców. Wyniki porównań posłużą również do procesu doskonalenia działalności laboratoriów, wymaganego normą PN-EN ISO/IEC 17025:2005, wdrożoną w obu laboratoriach. Możliwe obszary do doskonalenia będą dotyczyły nadzorowania wyposażenia stanowisk wzorców i zapewnienia jakości wyników wzorcowania przy przekazywaniu jednostki temperatury.

Praca częściowo finansowana z projektu NCBiR nr KB/58/13484/IT1-B/U/08.

Literatura

- [1] Preston – Thomas H.: *The International Temperature Scale of 1990 (ITS – 90)*, Metrologia, 27 (1990), 3-10.
- [2] Szmyrka-Grzebyk A.: *Wzorzec temperatury w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu*. Metrologia, Biuletyn Informacyjny GUM, nr 5, (2008), 5-9.
- [3] Grudniewicz E.: *Państwowy wzorzec jednostki temperatury w Głównym Urzędzie Miar*. Metrologia, Biuletyn Informacyjny GUM, 3 (2008), nr 11, 3-11.
- [4] Manuszkiewicz H., Lipiński L., Szmyrka-Grzebyk A., Kowal A., Roszkowski W., Kuna R., Tichy M.: *Bilateral comparison of the water triple point at GUM and INTiBS in Poland*. Proceedings of the 2nd International Seminar on Low Temperature Thermometry, Wrocław (2003), 49-54.