

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI**

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 389:536.5/.6(478)(043)

**BORDIANU CONSTANTIN**

**CONTRIBUȚII LA REALIZAREA ETALONULUI NAȚIONAL  
AL TEMPERATURII**

**273.01 - METROLOGIE, STANDARDIZARE ȘI CONFORMITATE**

**Teză de doctor în științe ingineresti**

Conducător științific:

Andrei CHICIUC  
Doctor în tehnică  
Conferențiar universitar

Autor:

Constantin BORDIANU

**CHIȘINĂU, 2024**

**© Bordianu Constantin, 2024**

## CUPRINS

ADNOTARE .....	6
АННОТАЦИЯ.....	7
ANNOTATION.....	8
LISTA TABELELOR .....	9
LISTA FIGURILOR .....	10
LISTA ABREVIERILOR .....	12
INTRODUCERE.....	14
1 EVOLUȚIA MĂSURĂRII ȘI ETALONĂRII ÎN TEMPERATURĂ .....	20
1.1 Evoluția conceptului de temperatură.....	20
1.1.1 Apariția scărilor empirice de temperatură.....	22
1.1.2 Dezvoltarea conceptului de temperatură absolută.....	26
1.1.3 Echivalența dintre scara termodinamică și scara gazului ideal.....	28
1.2 Tendințele contemporane în evoluția unității de temperatură.....	30
1.3 Principiile fundamentale în realizarea unității de temperatură.....	31
1.4 Kelvin în contextul redefinirii unităților SI.....	32
1.5 Contribuția temperaturii în realizarea altor unități SI .....	37
1.5.1 Rolul temperaturii în realizarea etaloanelor de tensiune și intensitate electrică .....	37
1.5.2 Rolul temperaturii în realizarea etalonului primar al unității de timp.....	39
1.5.3 Rolul temperaturii în realizarea etalonului unității de masă .....	39
1.5.4 Rolul temperaturii în realizarea etalonului intensității luminoase .....	40
1.5.5 Cercetarea rolului temperaturii în realizarea unității de umiditate.....	40
1.6 Evoluția Scărilor Internaționale de Temperatură .....	41
1.6.1 Scara Internațională de Temperatură din 1927 .....	42
1.6.2 Scara Internațională de Temperatură din 1948 .....	44
1.6.3 Scara Internațională Practică de Temperatură din 1968.....	45
1.7 Scara Internațională de Temperatură din 1990 .....	46
1.8 Realizarea scării de temperatură SIT-90 în Republica Moldova .....	49
1.9 Concluzii la capitolul 1 .....	51
2 CONSTRUCȚIA ȘI PRINCIPIUL DE FUNCȚIONARE A ETN 02-12 .....	52
2.1 Construcția etalonului de temperatură ETN 02-12 .....	52
2.2 Stabilirea echilibrului dintre fazele punctelor fixe ale etalonului .....	57
2.3 Influența presiunii la realizarea temperaturii cu ETN 02-12.....	62

2.4	Reproducerea temperaturii punctului triplu al apei.....	63
2.4.1	Compoziția izotopică a apei din celulele PTA .....	63
2.4.2	Cercetarea fracționării izotopice a apei din celulă .....	67
2.4.3	Aspecte constructive ale celulelor de punct triplu al apei ale etalonului .....	68
2.4.4	Realizarea la etalon a punctului triplu al apei .....	71
2.5	Reproducerea la etalon a temperaturii punctelor fixe ale metalelor.....	73
2.5.1	Solidificarea și topirea metalelor din celule .....	73
2.5.2	Particularități constructive a celulelor din componența etalonului .....	74
2.5.3	Imersarea celulelor de solidificare în instalațiile de solidificare.....	76
2.5.4	Realizarea punctului triplu al mercurului.....	77
2.5.5	Realizarea punctului de topire al galiului.....	79
2.5.6	Realizarea punctelor fixe de solidificare la ETN 02-12.....	81
2.6	Cercetarea reproductibilității punctelor fixe din componența etalonului.....	85
2.7	Concluzii la capitolul 2 .....	89
3	DISEMINAREA UNITĂȚII DE TEMPERATURĂ DE LA ETALON.....	91
3.1	Rolul termometrelor cu rezistență din platină în SIT-90.....	91
3.2	Clasificarea și principiul de funcționare a SPRT .....	91
3.3	Mentenanța SPRT din componența etalonului național.....	96
3.3.1	Aplicarea tratamentului termic termometrelor .....	98
3.3.2	Cercetarea adâncimii optime de imersie a termometrelor.....	99
3.3.3	Devitrificarea sticlei de cuarț a SPRT .....	101
3.4	Influența factorilor externi asupra calității măsurărilor cu SPRT .....	102
3.4.1	Oxidarea conductoarelor de platină.....	102
3.4.2	Impuritățile conductoarelor de platină .....	103
3.4.3	Histerezisul și deformația SPRT .....	103
3.4.4	Efectele datorate imersiei SPRT .....	104
3.4.5	Efectele datorate radiației termice.....	104
3.5	Descrierea metodei pentru diseminarea unității de temperatură.....	105
3.5.1	Determinarea deviațiilor datorate substanței punctului fix .....	105
3.5.2	Determinarea deviațiilor datorate efectelor presiunii din celule .....	106
3.5.3	Determinarea efectului de auto-încălzire .....	107
3.5.4	Determinarea stabilității rezistorului etalon .....	108
3.6	Etalonarea celulelor PTA .....	109
3.7	Etalonarea celulelor de solidificare și topire .....	111

3.8	Etalonarea termometrelor cu rezistență din platină etalon în PF .....	112
3.9	Concluzii la capitolul 3 .....	116
4	DEMONSTRAREA ECHIVALENȚEI UNITĂȚII DE TEMPERATURĂ .....	118
4.1	Conceptului de incertitudine și modelarea măsurării .....	118
4.1.1	Evaluarea incertitudinii de măsurare în PTA .....	120
4.1.2	Evaluarea incertitudinii în punctele fixe ale metalelor.....	124
4.2	Validarea metodelor de măsurare dezvoltate .....	126
4.3	Implicarea etalonului ETN 02-12 în comparații internaționale .....	127
4.3.1	Participarea la compararea COOMET.T-K7 în punctul triplu al apei .....	130
4.3.2	Participarea la compararea COOMET.T-K3.3 în punctele fixe ale metalelor .....	131
4.3.3	Determinarea echivalenței etalonului față de laboratorul pilot .....	133
4.4	Determinarea gradelor de echivalență a etalonului național .....	134
4.5	Concluzii la capitolul 4 .....	135
	CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI .....	137
	BIBLIOGRAFIE .....	140
	ANEXE.....	147
	Anexa 1. Sistemului Internațional de Unități SI și constantele fundamentale.....	147
	Anexa 2. Estimarea incertitudinii în realizarea etalonului național al umidității .....	148
	Anexa 3. Presiunea vaporilor saturați ai heliului .....	154
	Anexa 4. Valorile constantelor din relațiile de referință ale SIT-90.....	155
	Anexa 5. ETN 02-12 și tipuri de termometre stabilite în SIT-90 .....	156
	Anexa 6. Schema de trasabilitate a unității de temperatură de la ETN 02-12 .....	157
	Anexa 7. Cercetarea influenței impurităților asupra interfeței lichid/solid.....	158
	Anexa 8. Constantele criscopice a diferitor puncte fixe.....	161
	Anexa 9. Concentrații tipice a impurităților în PF ale SIT-90.....	162
	Anexa 10. Modelul de măsurare în PTA .....	163
	Anexa 11. Bilanțul de incertitudini la etalonarea celulei PTA .....	164
	Anexa 12. Validarea rezultatelor celulei PTA nr. 0/28.....	165
	Anexa 13. Comparații realizate cu ETN 02-12 .....	166
	Anexa 14. Rezultatele comparării etalonului în PTA .....	167
	Anexa 15. Capabilitățile de etalonare și măsurare a ETN 02-12.....	168
	Declarația privind asumarea răspunderii .....	172
	CURRICULUM VITAE .....	173

## ADNOTARE

**BORDIANU Constantin, „Contribuții la realizarea etalonului național al temperaturii”,  
Teză de doctor pentru conferirea titlului de doctor în științe inginerești, la specialitatea  
273.01 - Metrologie, standardizare și conformitate. Chișinău, 2024**

**Structura tezei:** Lucrarea conține introducerea, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie din 95 titluri, 15 anexe, 168 pagini, 55 figuri și 21 tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 13 lucrări științifice.

**Cuvinte cheie:** etalon național, unitate de măsură, unități SI, trasabilitate, puncte fixe, scară de temperatură, incertitudine, comparații internaționale, schemă de trasabilitate.

**Scopul lucrării:** Dezvoltarea bazei teoretice pentru construirea etalonului național de temperatură, prin intermediul căruia să fie posibilă asigurarea uniformității măsurărilor în Republicii Moldova.

**Obiectivele lucrării:** Elaborarea specificației tehnice pentru dotarea etalonului cu echipamente de reproducere, de menținere și de transmitere a unității de temperatură, elaborarea procedurilor de măsurare și de estimare a incertitudinii de măsurare, analiza caracteristicilor tehnice și metrologice, demonstrarea la nivel internațional a echivalenței unității reproduse.

**Noutatea și originalitatea științifică a lucrării:** constă în dezvoltarea și cercetarea bazei de reproducere a unității de temperatură, care să satisfacă cerințele internaționale și să corespundă necesităților țării. Sa urmărit astfel rezolvarea conceptuală a principalelor probleme legate de crearea etalonului și transmiterea unității, inclusiv al performanțelor metrologice necesare. În teză se propune o tratare principial nouă a problemelor legate de capabilitățile de reproducere a unității prin PF, utilizarea ei, asigurarea trasabilității și demonstrarea echivalenței internaționale.

**Rezultatul/rezultatele obținute care contribuie la soluționarea unei probleme științifice importante:** se demonstrează prin crearea etalonului, diseminarea unității de la el și recunoașterea la nivel internațional prin publicarea capabilităților (CMC) de măsurare în baza de date a BIPM.

**Importanța teoretică a lucrării:** relevă din contribuția la dezvoltarea bazei naționale de etaloane a țării, asigurând o bază pentru cercetările ulterioare în domeniu.

**Valoarea aplicativă a lucrării** rezultă din faptul că etalonul a fost realizat în practică. Pentru toate părțile componente au fost determinate caracteristicile metrologice și incertitudinile de măsurare.

**Implementarea rezultatelor științifice:** Rezultatele cercetărilor efectuate au fost prezentate și expuse la seminare, comitete tehnice specializate, conferințe științifice, naționale și internaționale. Etalonul este cercetat și utilizat pe larg în cadrul INM, pentru etalonarea MM.

## АННОТАЦИЯ

**БОРДИАНУ Константин, “Вклад в реализацию национального эталона температуры”, Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 273.01 - Метрология, стандартизация и соответствие, Кишинев, 2024.**

**Структура диссертации:** работа содержит введение, четыре главы, общие выводы и рекомендации, библиографию из 95 наименований, 15 приложения, 168 страниц, 55 рисунков и 21 таблиц. Результаты работы опубликованы в 13 научных статьях.

**Ключевые слова:** национальный эталон, единица измерения, единицы СИ, прослеживаемость, реперные точки, температурная шкала, неопределенность, международные сличения, схема прослеживаемости.

**Цель работы:** Разработка теоретических основ построения национального эталона температуры, с помощью которого можно обеспечить единство измерений в Молдова.

**Задачи работы:** Разработка технического задания для оснащения эталона оборудованием для воспроизведения, поддержания и передачи единицы, разработка методик измерений и оценка неопределенности, анализ технических и метрологических характеристик, признание эквивалентности воспроизводимой единицы на международном уровне.

**Новизна и научная оригинальность работы:** заключается в разработке и исследовании основ воспроизведения единицы температуры, отвечающей международным требованиям и соответствующей потребностям страны. Таким образом, работа направлена на концептуальное решение основных проблем, связанных с созданием эталона.

**Полученный результат/результаты, способствующие решению значимой научной проблемы:** доказывается созданием эталона, распространением единицы измерения на его основе и международным признанием путем публикации СМС в базе данных ВРМ.

**Теоретическая значимость работы:** обусловлена ее вкладом в развитие национальной эталонной базы, обеспечивающей основу для дальнейших исследований в данной области.

**Прикладное значение работы:** обусловлено тем, что эталон реализован на практике. Для всех составных частей определены метрологические характеристики и неопределенности.

**Применение научных результатов:** Результаты проведенных исследований представлялись на семинарах, специализированных технических комитетах, национальных и международных научных конференциях. Эталон широко используется в INM для калибровки СИ.

## ANNOTATION

**BORDIANU Constantin, “Contributions to the realization of the national temperature standard”, Thesis for the award of the title of Doctor of Engineering Sciences in the specialty 273.01 - Metrology, standardization, and conformity. Chisinau, 2024.**

**The thesis structure:** The work contains introduction, four chapters, general conclusions and recommendations, bibliography of 95 titles, 15 annexes, 168 pages, 55 figures and 21 tables. The results are published in 13 scientific papers.

**Keywords:** national standard, unit of measurement, SI units, traceability, fixed points, temperature scale, uncertainty, international comparisons, traceability.

**Aim of the thesis:** To develop the theoretical for the construction of the national standard, through which it is possible to ensure the uniformity of measurement in the Republic of Moldova.

**Thesis objectives:** To develop the technical specification for equipping the standard with equipment for reproducing, maintaining, and transmitting the temperature unit, to develop calibration and estimate measurement uncertainties procedures, to analyze technical and metrological characteristics, to demonstrate the equivalence of the reproduced unit level.

**The novelty and scientific originality of the thesis** lies in the development and research of the basis of reproduction of the temperature unit, which meets international requirements and corresponds to the needs of the country. It was thus aimed at conceptually solving the main problems related to the creation of the standard and transmission of the unit, including the necessary metrological performance. The thesis proposes a principally new treatment of the problems related to the capabilities of reproducing the unit by FP, its use in the national economy, ensuring traceability and demonstrating international equivalence.

**Result/results obtained that contribute to the solution of an important scientific problem:** demonstrated by the creation of the standard, dissemination of the unit and international recognition through publication of the measurement capabilities (CMC) in the BIPM database.

**The theoretical importance of the thesis** reveals from its contribution to the development of the country's national base of standards, providing a basis for further research in the field.

**The applied value of the thesis** results from the fact that the standard has been realized in practice. Metrological characteristics and measurement uncertainties were determined for all components.

**Implementation of scientific results:** The results of the research carried out were presented and exhibited at seminars, specialized technical committees, scientific conferences, national and international. The standard is widely researched and used in the INM for the calibration of MI.



## LISTA TABELELOR

<b>Numărul</b>	<b>Titlul</b>	<b>Pagina</b>
Tabelul 1.1	Puncte fixe termometrice propuse între 1600 și 1741	21
Tabelul 1.2	Constantele fundamentale SI	32
Tabelul 1.3	Punctele fixe componente a etalonului național ETN 02-12	50
Tabelul 2.1	Punctele fixe din componența etalonului național	54
Tabelul 2.2	Caracteristici tehnice și metrologice ale instalațiilor PF	55
Tabelul 2.3	Caracteristicile PF din componența etalonului	63
Tabelul 2.4	Temperatura PTA la diferite compoziții izotopice	67
Tabelul 2.5	Constanta cryoscopică și impuritățile celulelor PS ale etalonului	82
Tabelul 2.6	Rezultatele experimentale obținute ale presiunii hidrostatice	86
Tabelul 2.7	Rezultatele măsurărilor în <i>PSAI</i>	88
Tabelul 2.8	Rezultatele măsurărilor în PTA la cercetarea <i>PSAI</i>	89
Tabelul 2.9	Determinarea corecțiilor și a <i>WAI</i> la diferiți curenți de măsurare	89
Tabelul 3.1	Clasificarea termometrelor cu rezistență din platină etalon	92
Tabelul 3.2	Punctele fixe de definiție ale SIT-90	113
Tabelul 4.1	Bilanțul de incertitudini la validarea rezultatelor celulei PTA	127
Tabelul 4.2	Caracteristicile PF din componența etalonului ETN 02-12	132
Tabelul 4.3	Rezultatele măsurării în puncte fixe	133
Tabelul 4.4	Instabilitatea etalonului de transfer în perioada VNIIM-INM	134
Tabelul 4.5	Echivalența bilaterală cu luarea în considerare a instabilității SPRT	134
Tabelul 4.6	Rezultatele gradelor de echivalență obținute de etalonul național	135
Tabelul 4.7	Gradul de echivalență ” <i>d</i> ” și incertitudinea extinsă	136

## LISTA FIGURILOR

<b>Numărul</b>	<b>Titlul</b>	<b>Pagina</b>
Fig. 1.1	Izoterme ale gazului ideal	24
Fig. 1.2	Principiul scării logaritmice a lui Kelvin	27
Fig. 1.3	Evoluția conceptului de temperatură între secolele XVII - XXI	29
Fig. 1.4	Sistemul internațional de Unități SI (până la redefinire)	34
Fig. 1.5	Triunghiul metrologiei cuantice	35
Fig. 1.6	Dimensiunile schemelor integrale pe baza efectelor cuantice	38
Fig. 1.7	Prototipul etalonului de masă	41
Fig. 1.8	Prototipuri ale kilogramului și metrului	42
Fig. 2.1	Vedere generală a instalațiilor PF din cadrul etalonului național	52
Fig. 2.2	Punctele fixe de definiție ale SIT-90 din componența etalonului	53
Fig. 2.3	SPRT din componența etalonului	54
Fig. 2.4	Incinte pentru PF model 7312, 9114 și vasul Dewar	55
Fig. 2.5	Instalații pentru solidificarea metalelor	56
Fig. 2.6	Punte model microK 125	56
Fig. 2.7	Schema electrică principială a punții în c.c.	56
Fig. 2.8	Schema de măsurare a temperaturii cu ETN 02-12	57
Fig. 2.9	Diagrama de fază pentru o substanță pură	59
Fig. 2.10	Diagrama pentru fazele lichidă și solidă	60
Fig. 2.11	Evoluția valorilor compoziției izotopice a apei	67
Fig. 2.12	Structura unei celule de punct triplu al apei	68
Fig. 2.13	Tipuri constructive de celule PTA	68
Fig. 2.14	Fabricarea celulei PTA. Sigilarea celulei la sistemul de distilare	70
Fig. 2.15	Metoda de verificare a conținutului de aer rezidual	70
Fig. 2.16	Realizarea temperaturii PTA	71
Fig. 2.17	Aspectul exterior a celulei PTA realizată	72
Fig. 2.18	Procesele ideale de solidificare și topire a metalelor pure	74
Fig. 2.19	Celule ale punctelor fixe din componența etalonului	75
Fig. 2.20	Interfețe solid-lichid în celule	76
Fig. 2.21	Accesorii necesare pentru amplasarea celulei PS în instalație	76
Fig. 2.22	Procesul de asamblare a celulei PS	77

Fig. 2.23	Procesul de sigilare a celulei PS	77
Fig. 2.24	Amplasarea celulelor de solidificare în cuptor	77
Fig. 2.25	Celula punctului triplu al mercurului din etalon	78
Fig. 2.26	Platoul de topire a mercurului din celula PTHg	79
Fig. 2.27	Instalația pentru realizarea PTGa	79
Fig. 2.28	Construcția instalației model 9230 și a celulei PTGa	80
Fig. 2.29	Realizarea automatizată a temperaturii de topire a Ga	81
Fig. 2.30	Platoul de topire la instalația de realizare a PTGa	81
Fig. 2.31	Instalațiile PSIn, PSSn și PSZn	83
Fig. 2.32	Realizarea temperaturii de solidificare la etalon	84
Fig. 2.33	Durata procesului de solidificare a celulei <i>PSA</i>	86
Fig. 2.34	Determinarea experimentală a efectului hidrostatic în <i>PSA</i>	87
Fig. 3.1	Schema de conexiune a termometrelor cu rezistență	92
Fig. 3.2	SPRT tip capsulă de 25 $\Omega$	93
Fig. 3.3	LSPRT de 25 $\Omega$	94
Fig. 3.4	Forme ale elementelor sensibile ale SPRT	95
Fig. 3.5	Conectarea conductoarelor de legătură	96
Fig. 3.6	Deteriorarea SPRT	98
Fig. 3.7	Cuptorul de recoacere a SPRT, model 9117 de la etalon	98
Fig. 3.8	Caracteristicile de imersie pentru 2 SPRT tip tijă	100
Fig. 3.9	Efectele de autoîncălzire în PTA	107
Fig. 3.10	Determinarea rezistenței SPRT la curent zero	108
Fig. 4.1	Schema comparării cheie în PTA	130
Fig. 4.2	Schema comparării COOMET.T-K3.3	132
Fig. 4.3	Diferența obținută [TINM – ARV(K3)] pentru fiecare PF	135

## LISTA ABREVIERILOR

- BNE - Baza națională de etaloane
- BIPM - Biroul Internațional de Măsuri și Greutăți
- CCT - Comitetul Consultativ în Termometrie
- OMC - Organizația Mondială a Comerțului
- CE - certificat de etalonare
- CGPM - Conferința Generală de Măsuri și Greutăți
- CIPM - Comitetul Internațional de Măsuri și Greutăți
- CIPM-MRA - CIPM Mutual Recognition Arrangement
- CM - Convenția Metrului
- CMC - Calibration and Measurement Capabilities
- COOMET - Euro-Asian Cooperation of National Metrological Institutions
- EURAMET - European Association of National Metrology Institutes
- ETN - Etalon național, ce reprezintă un etalon recunoscut pentru a servi ca bază la atribuirea de valori altor etaloane ale mărimilor de aceeași natură;
- HG - Hotărârea Guvernului Republicii Moldova
- INM - Institutul Național de Metrologie
- LMTU - Laborator mărimi termice și umiditate
- MM - mijloc de măsurare
- NIST - Institutului Național de Etaloane și Tehnologii din SUA
- ORM - Organizație regională de metrologie
- ISM - Institutul de Standardizare din Moldova
- PF - punct fix: stare de echilibru bine reproductibilă între fazele unor substanțe foarte pure (punct triplu, punct de solidificare, punct de topire)
- PM - punte de măsurare a rezistenței electrice
- PS - punct de solidificare: temperatura, la presiunea normală de 101325 Pa, la care fazele solidă și lichidă sunt în echilibru termic
- PS - punct triplu: temperatura la care fazele solidă, lichidă și gazoasă sunt în echilibru termic
- PTA - punctul triplu al apei: temperatura la care fazele solidă, lichidă și gazoasă a apei, sunt în echilibru termic
- RGML - regulament general de metrologie legală
- R<sub>PTA</sub> - rezistența SPRT la temperatura punctului triplu al apei

- $R_t$  - rezistența SPRT la temperatura  $t$
- $R_0$  - rezistența nominală: rezistența SPRT la temperatura de  $0\text{ }^\circ\text{C}$
- SI - International System of Units
- SIT - Scară Internațională de Temperatură
- SIT - 90 - Scara Internațională de Temperatură din 1990
- SPRT - termometru cu rezistență din platină etalon
- TC - termometru termoelectric
- TRP - termometru cu rezistență din platină
- t.t.e.m - tensiune termo-electromotoare
- $T_{90}/\text{K}$  - temperatura, conform SIT-90, indicată în Kelvin
- $t_{90}/^\circ\text{C}$  - temperatura, conform SIT-90, indicată în grade Celsius
- VIM - Vocabular internațional de termeni fundamentali utilizați în metrologie
- V-SMOW - Vienna Standard Mean Ocean Water
- $W_t$  - rezistența relativă a SPRT la temperatura  $t$ : raportul dintre rezistența SPRT la temperatura  $t$  și rezistența sa în PTA

## INTRODUCERE

Metrologia este considerată cu bună credință una dintre cele mai vechi discipline științifice, lucru ce se datorează în special faptului că umanitatea, încă de la etapa apariției primelor civilizații, a început să se confrunte cu diverse provocări la realizarea marilor lucrări arhitecturale, ca construcțiile sistemelor de irigare (în Egiptul Antic), fortificațiile de apărare (Elada și Mesopotamia), sau renumitele drumuri construite în Imperiul Roman. Nu mai puțin importantă era și necesitatea utilizării unor repere, pentru stabilirea de impozite sau în comerțul dintre diferite state, ceea ce a condus și la apariția măsurilor materializate a lungimii, volumului și masei [1].

Progresul tehnic și științific, satisfacerea necesităților de perspectivă ale științei și producției, impun necesitatea dezvoltării unei Baze Naționale de Etaloane (BNE), bazată pe noile tehnologii. BNE este compusă din etaloane naționale, care reproduc aceste unități, valorile cărora sunt apoi transmise către toate MM, utilizate în industrie, comerț, medicină etc., și determină respectiv nivelul științific, tehnic și cultural al țării. Existența unei BNE performante, ca bază de menținere a măsurărilor la nivelul cerințelor economiei, precum și perfecționarea continuă a lor, este una dintre condițiile primordiale de creștere a competitivității produselor autohtone, de asigurare a securității lor și integrării economiei țării în piața mondială [2].

Institutele naționale de metrologie au un rol esențial în infrastructura calității oricărui stat, fiind înființate pentru a menține calitatea etaloanelor naționale, în conformitate cu criteriile stipulate în CIPM-MRA. În plus, INM-urile sunt responsabile de diseminarea unităților de măsură la nivel național către utilizatorii lor, precum și de a dezvolta o gamă largă de etaloane pentru cercetare, etalonare și testare. Sarcina metrologiei este deci de a se asigura că măsurările sunt precise, iar rezultatele obținute sunt fiabile și acceptabile pentru utilizare în societate. Metrologia joacă un rol semnificativ în mai multe domenii.

- În domeniul științific, metrologia oferă un sistem de unități de măsură convenit la nivel internațional (SI), mijloacele de realizare în practică a acestor unități și un instrument permanent de dezvoltare și îmbunătățite a noilor metode. Acest lucru asigură trasabilitatea rezultatelor măsurărilor de la furnizorul de etaloane la utilizatorii din societate.
- În domeniile aplicative sau industriale, metrologia ajută la garantarea caracterului adecvat al echipamentelor de măsurare și menține etaloanele ca referințe, utilizate pentru etalonarea MM utilizate în diferite procese industriale.
- În domeniul cerințelor de reglementare, adică în metrologia legală, asigură protecția necesară a oamenilor și a mediului înconjurător.

Institutul National de Metrologie (INM-MD), în care sunt amplasate etaloanele naționale ale Republicii Moldova, inclusiv și ETN 02-12, și-a început activitatea în anul 2013 prin reorganizarea Institutului National de Standardizare și Metrologie. Una dintre misiunile INM, o reprezintă asigurarea uniformității, exactității și trasabilității măsurărilor în Republica Moldova prin menținerea, dezvoltarea și perfecționarea BNE. Printre funcțiile de bază o reprezintă organizarea a lucrărilor de cercetare în scopul creării și modernizării etaloanelor naționale [3], [4]. În acest context a fost creat și etalonul de temperatură, ETN 02-12, descris în această lucrare.

#### ◆ Actualitatea și importanța temei

Temperatura este una dintre cele mai importante mărimi fizice, folosită în diverse ramuri ale științei și tehnicii. În fizică și chimie ea reprezintă una dintre caracteristicile de bază ale stării de echilibru a unui sistem izolat, în meteorologie reprezintă caracteristica principală a vremii, în biologie și medicină este mărimea care determină funcțiile vitale ale organismelor vii. Deci putem afirma că temperatura este mărimea ce ne însoțește în permanență, inclusiv în diverse procese tehnologice, unde măsurarea corectă a temperaturii reprezintă un rol esențial. De exemplu, dacă vom analiza procesul de prelucrare a rezultatelor analizelor medicale, menținerea la temperaturi stabile asigură siguranța probelor, iar în procesul de prelucrare a acestor probe, temperatura poate influența considerabil rezultatul final. Același lucru îl putem menționa și despre producerea și medicamentelor. În laboratoarele metrologice, medicale sau cele testare a diferitor produse, temperatura este unul dintre principalii parametri ce necesită a fi reglat și monitorizat [5].

În Sistemul Internațional de Unități de Măsură (SI), unitatea de temperatură este Kelvin (K), care poartă numele savantului britanic William Thomson (Lordul Kelvin). Până recent, ea a fost definită ca fiind fracțiunea  $1/273,16$  din temperatura termodinamică a PTA în 1960 [6]. Cu toate acestea, Kelvin se bazează pe fizică și pe proprietățile universale ale naturii. Scara termodinamică, sau scara Kelvin, este scara absolută de măsurare a temperaturii. Această scară se bazează pe zero absolut al temperaturii gazului ideal și pe punctul triplu al apei. În teorie, volumul este direct proporțional cu temperatura și presiunea, respectiv volumul gazului ideal (la zero absolut), ar fi zero și mișcarea tuturor moleculelor s-ar opri. Însă în condițiile reale, gazele nu pot fi la starea de zero absolut.

Este foarte dificil să se efectueze etalonări și măsurări directe. Ca urmare, au fost create Scări Internaționale de Temperatură (SIT), prima fiind adoptată în 1927 [7]. Aceasta a fost introdusă pentru a elimina dificultățile practice de măsurare directă a temperaturii termodinamice. SIT reprezintă o scară în care se estimează temperatura interpolată între punctele definite, prin utilizarea tranzițiilor de fază (topire, solidificare și triplu puncte) și proprietățile

fizice (de exemplu, presiunea de vapori) ale materialelor pure, numite "puncte fixe". Celulele construite din aceste materiale, au fost utilizate pentru a etalona termometrele de interpolare, adică MM care permit măsurarea temperaturii între punctele fixe de referință. De-a lungul anilor, SIT au fost îmbunătățite astfel încât valoarea temperaturii să fie o aproximație numerică apropiată de temperatura termodinamică. În prezent, în vigoare este SIT-90 [7].

Corectitudinea și precizia măsurărilor este asigurată prin procesul de etalonare a MM. Prin intermediul acestei activități are loc preluarea, conservarea (păstrarea) și transmiterea unității de la etalonul național, către etaloanele de lucru, iar prin intermediul acestora către celelalte MM. Anume pentru acest scop este destinat ETN 02-12, descris în această lucrare. El este alcătuit din instalații pentru realizarea PF și termometre cu rezistență din platină (SPRT), prin intermediul cărora este preluată și transmisă unitatea. Luând în considerație precizia înaltă de menținere a unei temperaturi concrete în interiorul celulelor PF, este foarte important să fie luate în calcul toate sursele de incertitudini asociate cu măsurările date. Cele mai importante componente ale incertitudinii obținute, la etalonarea prin metoda PF, sunt incertitudinile asociate celulelor PF și SPRT. Respectiv dacă se vor cerceta și identifica factorii de influență și parametrii caracteristici acestora, vom putea introduce corecțiile respective, și deci vom putea minimiza influența acestora asupra rezultatului final. Pentru aceasta au fost dezvoltate, mai proceduri de etalonare, implementate în cadrul INM.

#### ◆ **Actualitatea și importanța temei**

Actualitatea temei a fost dictată de lipsa în țară a măsurărilor trasabile în domeniu, lucru accentuat în contextul aderării țării la diverse organizații internaționale și a armonizării legislației în acest sens. Lucrarea este un studiu științific care are ca fundament cerințele Hotărârii Guvernului nr. 1169 [8] și a Legii metrologiei nr. 19 [9], care stabilesc structura sistemului național de etaloane și a unităților de măsură, permise spre utilizare în Republica Moldova. Lucrarea propune o cercetare orientată asupra analizei necesităților, de construire a etalonului național de temperatură, și asigurarea trasabilității metrologice a măsurărilor, efectuate în Republica Moldova, la SI. Se urmărește astfel rezolvarea conceptuală a principalelor probleme legate de crearea etalonului și transmiterea unității de măsură, atât din punct de vedere al intervalului de măsurare cât și al performanțelor tehnice și metrologice necesare.

#### ◆ **Scopul lucrării**

Scopul principal al acestei lucrări a fost dezvoltarea bazei teoretice și a aplicative pentru construirea etalonului național de temperatură, prin intermediul căruia să fie posibilă realizarea (reproducerea) unității de temperatură, conservarea (păstrarea) și diseminarea (transmiterea) ei, și deci asigurarea uniformității măsurărilor în Republicii Moldova.



### ◆ **Obiectivele lucrării**

Obiectivele lucrării se înscriu deci în acțiuni ce constau în:

- elaborarea specificației tehnice, elaborarea etalonului național ETN 02-12 și dotarea lui cu echipamente de reproducere, de menținere și de transmitere a unității de temperatură;
- analiza caracteristicilor tehnice și metrologice, pentru o mai bună înțelegere a factorilor ce influențează rezultatul măsurării;
- dezvoltarea metodelor de realizare a temperaturii punctelor fixe și a procedurilor de diseminare a unității prin etalonare în aceste PF;
- evaluarea și estimarea incertitudinilor de măsurare asociate factorilor de influență a ce apar în procesul de realizare și transmitere a unității;
- efectuarea cercetărilor practice și determinarea caracteristicilor metrologice a PF din cadrul ETN 02-12 și a SPRT;
- demonstrarea echivalenței la nivel internațional, a unității de temperatură reproduse, prin participarea la comparații internaționale și bilaterale.

În teza dată a fost realizată o analiză detaliată a principiilor de funcționare a părților constructive a etalonului, începând cu partea teoretică ce trebuie soluționată, descrisă în SIT-90 și finalizând cu transmiterea unității la consumatorii finali. Totodată s-a pus accentul pe analiza problematicii principalelor efecte, ce apar de la fiecare parte componentă, care au influență asupra etalonului și asupra rezultatului final al unității de temperatură transmise de acest etalon.

### ◆ **Ipoteza cercetării**

Pe baza obiectivelor stabilite, au fost evidențiate următoarele ipoteze.

- Există deosebiri semnificative între punctele fixe utilizate în etaloanele naționale de temperatură, dezvoltate de diverse state.
- Reproducerea temperaturilor în cuptoare cu trei zone, este mai stabilă, iar palierul de solidificare are o durată mai mare.
- Utilizarea SPRT în intervale de temperatura mai mici, duce la creșterea fiabilității termometrului și la o conservare mai bună a unității de temperatură.

### ◆ **Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese**

Lucrarea își propune să prezinte informațiile teoretice și practice de utilizare a etalonului, aducând contribuții științifice într-un domeniu ce se află în continuă dezvoltare la nivel internațional, activitate impulsionată de redefinirea unităților fundamentale SI pe bază de constante fizice. Se presupune că în perioada următoare, vor fi realizate studii și modificări fundamentale în metrologia științifică, ceea ce se va răsfrânge și asupra altor domenii și

discipline. La nivel național, realizarea unității de temperatură, în puncte fixe ale SIT-90, este pentru prima dată implementată în cadrul INM. Crearea și dezvoltarea ETN 02-12 a fost realizată concomitent cu cercetările pentru redefinirea unității la nivel internațional, ceea ce a permis de a lua în considerație multe aspecte teoretice, ce vor avea aplicabilitate practică și după modificarea SIT-90.

Valoarea aplicativă a lucrării constă și în faptul că rezultatele vor contribui la îmbunătățirea preciziei de măsurare în țară, la sporirea concurenței produselor autohtone pe piețele externe, prin eliminarea barierelor în calea comerțului. Fără etaloane cu trasabilitate demonstrată, recunoscută la nivel internațional, nu sunt recunoscute măsurările efectuate în țară, astfel producătorii autohtoni fiind nevoiți să suporte costuri suplimentare considerabile prin efectuarea testărilor suplimentare în afara țării. Lucrarea deci aduce îmbunătățiri prin implementarea metodelor moderne de transmitere a unității de temperatură, care au fost descrise în mai multe proceduri de etalonare utilizate în cadrul LMTU, zi de zi. Aceasta a permis etalonarea, cu trasabilitate la ETN 02-12, o unei cantități impunătoare de MM (doar în 2022 peste 1800 unități).

O importanță aparte, o constituie evaluarea factorilor ce influențează rezultatele reproducerii unității de temperatură, precum și diseminarea ei. La fiecare din acești factori au fost elaborate relații de estimare a incertitudinii și au fost calculate rezultatele numerice a lor. Cercetările experimentale s-au efectuat în perioada 2007 ... 2022, în cadrul Institutului Național de Standardizare și Metrologie (INSM), apoi INM, din municipiul Chișinău, și au presupus activității de măsurări practice. Mai concret, în cadrul cercetărilor experimentale au fost studiate caracteristicile celulelor de PF, a instalațiilor de menținere a temperaturii PF, utilajelor de preluare, conservare și transmitere a unității. Au fost cercetate mai multe caracteristici ale etalonului printre care: reproductibilitatea PF; stabilitatea în timp, a unității realizate; deviațiile de la valorile altor etaloane naționale și de la SIT-90.

#### ◆ **Noutatea și originalitatea științifică a lucrării**

Noutatea și originalitatea științifică a lucrării constă în identificarea problemelor și căilor posibile de soluționare privind, perspectiva utilizării etalonului creat pentru toți beneficiarii din țară, minimizând respectiv costurile suportate de producătorii autohtoni, în comerțul extern și protejând consumatorii de măsurări false sau eronate. Originalitatea temei constă și în analiza posibilității de utilizare a ETN 02-12 de către alte state, micșorând deci perioada de recuperare a investițiilor în proiect, și plasând Republica Moldova în rândul statelor ”ce furnizează” unități SI, participând respectiv la dezvoltarea SIT-90 la nivel regional.

Pentru îndeplinirea obiectivelor menționate, lucrarea a fost structurată în patru capitole principale, o introducere, o listă cu 95 de referințe bibliografice (din care 13 prezintă contribuțiile autorului) și 15 Anexe cu informații suplimentare și detalii referitoare la conținutul tezei.

#### ◆ Sumarul capitolelor tezei

Primul capitol al lucrării, *Evoluția măsurării și etalonării în temperatură*, este destinat analizei situației existente în domeniu, a formulării problemei de cercetare, ce a stat la baza temei și direcțiile de soluționare a ei. În acest capitol, este descris contextul principal al măsurării temperaturii și etalonărilor realizate conform SIT-90. Capitolul începe cu o prezentare a evoluției conceptului de temperatură și a principiilor fundamentale ale termometriei, urmată de o descriere a scărilor internaționale de temperatură. Capitolul se încheie cu descrierea reproducerii SIT-90 în Republica Moldova prin intermediul ETN 02-12, dezvoltat și descris în această lucrare.

Capitolul doi, *Construcția și principiul de funcționare a ETN 02-12*, cuprinde o descriere a caracteristicilor tehnice și metrologice a componentelor etalonului, a principiilor de funcționare a lor și a oportunităților de utilizare și selectare a diferitor componente. Sunt descrise particularitățile de realizare a punctelor fixe precum și a unor cercetări asupra celulelor de PF.

În capitolul trei, *Diseminarea unității de temperatură de la etalon*, sunt prezentate metodele utilizate la etalonarea celulelor de PF, a termometrelor cu rezistență din platină în PF ale SIT-90, precum și determinarea practică a corecțiilor și influențelor acestora asupra rezultatului final. Capitolul conține descrierea metodelor și mijloacelor de etalonare pentru fiecare tip de echipament în parte, precum și prezintă particularități ce trebuie luate în considerație.

Capitolul patru, *Demonstrarea echivalenței unității de temperatură*, descrie evaluarea factorilor de influență și estimarea incertitudinilor de măsurare. În acest capitolul sunt prezentate și rezultatele comparărilor internaționale, în care a fost antrenat etalonul creat, pentru determinarea gradului de echivalență a unității de temperatură realizate.

Lucrarea se încheie cu un capitol de concluzii generale în care sunt prezentate sintezele contribuțiile autorului (teoretice și experimentale) precum și perspectivele de dezvoltare ulterioară a tematicii abordate.

Toate măsurările au fost efectuate de către autor în incinta laboratorului LMTU al INM, în care este menținut și utilizat ETN 02-12, ce își realizează activitățile în conformitate cu cerințele unui sistem de management după SM EN ISO/IEC 17025:2018 [10]. Rezultatele cercetărilor efectuate au fost prezentate și expuse la seminare, comitete tehnice specializate, conferințe științifice, naționale și internaționale. Etalonul este cercetat și utilizat pe larg în cadrul INM, pentru etalonarea MM.

# 1 EVOLUȚIA MĂSURĂRII ȘI ETALONĂRII ÎN TEMPERATURĂ

În acest capitol, este descris contextul principal al măsurării temperaturii și etalonărilor realizate conform SIT-90. Capitolul începe cu o prezentare generală a evoluției conceptului de temperatură și a principiilor fundamentale ale termometriei, urmată de o descriere a Scărilor Internaționale de Temperatură. Capitolul se încheie cu descrierea reproducerii SIT-90 în Republica Moldova prin intermediul ETN 02-12, dezvoltat și prezentat în această lucrare.

## 1.1 Evoluția conceptului de temperatură

Prin conceptul de temperatură ne ducem cu gândul la experiențele practice, care sunt resimțite la atingerea unui obiect, și care sunt cunoscute din cele mai vechi timpuri. Interesul pentru fenomenele fizice, ce au dus la apariția termenului de *cald*, se poate regăsi în majoritatea limbilor lumii. O altă senzație a fost asociată cu vecinătatea gheții, fiind inventat deci termenul de *rece*. Apariția termenilor (mai bine zis a senzațiilor) de *cald* și *rece* la omul bolnav, fără ca acesta să vină în contact direct cu corpurile înconjurătoare, a sporit interesul față de problemele din medicină precum și ale celor din fizica fenomenelor termice. Prin aceasta se făcea un prim pas pe calea înțelegerii unei noțiuni fundamentale despre *conceptul de temperatură* [1].

Organismele vii sunt capabile să sesizeze temperatura cu ajutorul organelor de simț, însă măsurarea cu precizie a acestei temperaturi este posibilă doar dacă sunt utilizate echipamente metrologice, numite termometre. Evoluția echipamentelor de măsurare a temperaturii este relativ tânără, iar primele dispozitive simple, ce foloseau proprietatea aerului de a se dilata la încălzire, au fost cunoscute sub numele de termoscop (reprezenta un tub de sticlă umplut cu apă). Nu există informații elocvente și putem doar deduce că până la începutul secolului XVII-lea nu s-a dezvoltat nicio metodă prin care să se poată atribui valori experimentale gradelor de *cald* și *rece*, respectiv nu s-a inventat niciun instrument pe care să-l putem numi termometru. Progrese în acest domeniu au început să apară după ce în 1590 Galileo Galilei a construit în Veneția, termobaroscopul din sticlă, la care a utilizat un amestec din apă și alcool. Cu acest instrument el a făcut măsurări de dilatare a lichidului. Corpul de lucru constituia aerul, sau (după unele surse) vinul. Modificarea temperaturii a fost determinată după volumul de aer. Acest dispozitiv s-a arătat însă ineficient, deoarece valorile obținute erau dependente atât de temperatură cât și de presiune, ceea ce ducea la modificarea coloanei de lichid odată cu modificarea presiunii aerului. Ulterior, încercări obiective de a defini starea corpului prin măsurări fizice, au fost efectuate de un grup de savanți italieni în jurul anului 1600. Printre ei a fost și medicul Sanctorius, care a publicat în 1612, prima descriere a unui instrument conceput pentru măsurarea temperaturii. Pentru măsurarea temperaturii corpului uman, el a folosit un echipament la care un pendul

măsura pulsul cardiac (pacienții cuprinde-au balonul cu mâinile, respirau asupra lui sub acoperire și îl luau în gură). Metoda lui a constat în stabilirea vitezei de cădere a temperaturii în timpul oscilațiilor pendulului [5].

**Tabelul 1.1. Puncte fixe termometrice propuse între 1600 și 1741**

Anul	Autorul	Puncte fixe
1612	Sanctorius	Flacăra lumânării și zăpada
1640	Accademia del Cimento	Frigul cel mai sever iarna și căldura cea mai intensă vara
1663	Robert Hooke	Solidificarea apei distilate
1665	Robert Boyle	Coagularea uleiului de anason
1665	Christiaan Huygens	Fierberea apei sau solidificarea apei
1669	Honoré Fabri	Zăpada și căldura cea mai intensă din timpul verii
1680	Francesco Eschinardi	Topirea gheții și fierberea apei
1688	Joachim Dalencé	Solidificarea apei și topirea untului
1701	Isaac Newton	Topirea zăpezii și căldura sângelui
1702	Guillaume Amontons	Fierberea apei
1702	Ole Rømer	Amestec gheață/sare și fierberea apei
1720	Daniel Gabriel Fahrenheit	Amestec gheață/apă/sare și temperatura corpului sănătos
1727	John Fowler	Solidificarea apei și cea mai caldă apă suportată de mână
1730	R. A. F. de Réaumur	Solidificarea apei
1733	Joseph-Nicholas de l'Isle	Fierberea apei
1741	Anders Celsius	Topirea gheții și fierberea apei

Prima utilizare a termenului (*thermomètre*) apare în 1624 în "*La Récréation Mathématique*" de J. Leurechon. Termometrele membrilor Academiei din Florența (în jurul anului 1650) erau gradate cu diviziuni marcate prin minuscule picături din sticlă atașate pe tub. Pentru a asigura suficientă lungime termometrelor, acestea erau construite în formă de spirală. Faima noilor termometre cu alcool s-a răspândit rapid în Europa, arta suflării sticlei fiind destul de avansată în nordul Italiei, iar măiestria sticlarilor florentini a permis membrilor Accademia del Cimento să dea curs imaginației în producerea de termometre suficient de sensibile și uniforme [5]. Aceste calități au permis o largă diversificare a diverselor termometrelor la mijlocul secolului XVII-lea. Deși au fost propuse o mulțime de "puncte fixe" (unele sunt prezentate în Tabelul 1.1), nu s-a ajuns însă la un consens, pentru a pune la punct o scară "standardizată", adică fenomene fizice care să fie folosite ca repere termometrice, ce se produc întotdeauna la aceeași temperatură și pot fi reproduce ușor. Fără aceste valori de referință

(denumite ulterior puncte fixe) credibile și agreate de toți, era imposibil să se creeze o scară de temperatură standardizată.

Un nou impuls în dezvoltarea termometrelor a apărut după ce Robert Hooke, a modificat proiectul italienilor, introducând în alcool un colorant roșu, încercând să creeze și o scară de temperatură în 1664. Hooke a conceput o metodă bazată pe creșteri egale de volum pornind de la ”punctul de solidificare al apei” și a creat o scară în care fiecare grad era echivalent cu o variație de aproximativ 1/500 (circa 2,4 °C) din volumul de lichid al termometrului. Acest termometru a fost utilizat până în 1709, primele arhive meteorologice au început să fie păstrate plecând de la observațiile făcute cu termometre ce reproduceau această scară.

### **1.1.1 Apariția scărilor empirice de temperatură**

Conceptul de scară deci apăruse, dar erau încă insuficiente informații despre dependența scării de proprietățile fluidului termometric, care au fost dezvoltate de Réaumur în 1739, ce a enunțat că scările termometrelor cu alcool și ale termometrelor cu mercur sunt diferite datorită dilatării diferite a acestor fluide [5]. Activitățile lui Fahrenheit și Amontons (duse în direcții diferite), în prima parte a secolului al XVIII-lea, sau soldat cu progrese semnificative, fiecare punând bazele unei ramuri a termometriei. Aceste două ramuri, rămase separate și până în prezent, din diverse aspecte, sunt denumite *termometria primară* și *termometria secundară*. Fahrenheit este considerat primul care a construit termometre cu mercur stabile, în perioada dintre 1708 și 1724, punând la punct o metodă de realizare a primei scări empirice, ce a constat în stabilirea unor puncte fixe și împărțirea intervalului dintre ele într-un număr convenabil de grade (în mod egal și atribuindu-le valorile 0°, 32° și 96° respectiv). Pentru gradarea termometrului au fost utilizate:

- ◆ un amestec de gheață, apă și clorură de amoniu, fiind punctul zero al scării;
- ◆ un amestec de gheață și apă;
- ◆ temperatura corpului uman.

Aproximativ în aceeași perioadă, Ole Rømer, a propus constituirea unei scări de temperatură cu două PF. Pentru aceasta, el a imersat succesiv termometrul într-un amestec de gheață și apă și apoi în apă la temperatura corpului uman, marcând nivelurile corespunzătoare ale coloanei de lichid pe scara termometrului. Rømer a ales în mod arbitrar valoarea de zero (situată sub punctul de topire a gheții), la o distanță egală cu jumătate din lungimea cuprinsă între cele două repere. Fahrenheit a hotărât să urmeze același principiu, împărțind însă intervalul în 64° și atribuind valoarea de 32° în loc de 0°, ceea ce a condus la valoarea de 96° pentru „căldura sângelui”. Fahrenheit a estimat că temperatura de fierbere a apei constituie aproximativ 212°.

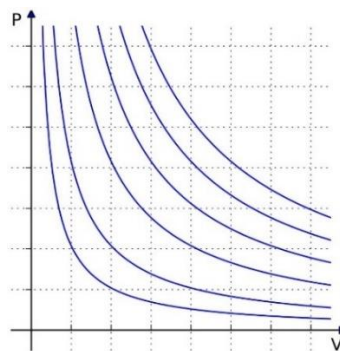
Ulterior, valoarea de  $212^{\circ}$  a fost adoptată ca valoarea exactă a temperaturii de fierbere a apei, la presiunea atmosferică normală (101 325 kPa), devenind al doilea PF al scării, alături de punctul de topire al gheții ( $32^{\circ}$ ). Utilizând această scară (folosită și astăzi), Fahrenheit a făcut măsurări până la  $600^{\circ}\text{F}$ . Importanța lucrărilor lui Fahrenheit constau în capacitatea sa de a construi termometre stabile și stabilirea unei scări reproductibile.

Guillaume Amontons a propus o metodă similară pentru constituirea unei scări termometrice. El a făcut experimente cu un termometru cu gaz la volum constant, utilizând ca mediu termometric aerul. Studiind relația dintre temperatura și presiunea gazelor, el a constatat că mici variații ale temperaturii, produc variații corespunzătoare ale presiunii, respectiv se poate spune că temperatura unui gaz este proporțională cu presiunea sa și deci ar fi suficient de un singur PF pentru a defini o scară de temperatură. Rezultatele cercetărilor l-au determinat pe Amontons să estimeze că cea mai coborâtă temperatură existentă ar corespunde unei presiuni zero a gazului din termometru (punctul de "zero absolut"). Putem afirma deci că a fost primul pas de definire a conceptului de zero absolut în temperatură, un concept dezvoltat mai târziu de William Thomson.

Spre mijlocul secolului al XVIII-lea, s-a ajuns la un consens în jurul folosirii fenomenelor de fierbere și de solidificare a apei ca PF preferate în termometrie, în special datorită lucrărilor lui Réaumur și Celsius. Așa în anul 1731, René Antoine de Réaumur a propus o scară de temperatură, în care reperul de zero reprezenta punctul de solidificare al apei, iar reperul de  $80^{\circ}$ , punctul de fierbere al apei (scara Réaumur a devenit populară în Franța). Aproximativ în aceeași perioadă, astronomul și fizicianul suedez Anders Celsius a inventat un termometru cu mercur, în care intervalul dintre reperele pentru punctul gheții și pentru cel de fierbere al apei, era împărțit în 100 de părți egale [5]. Celsius este recunoscut ca fiind primul om de știință, care a efectuat experimente de succes, pentru a defini o scară de temperatură pe baze științifice. În special el a studiat dependența punctului de solidificare al apei de latitudine și dependența punctului de fierbere al apei de presiunea atmosferică. În 1750, un colaborator științific al lui Celsius, Märten Strömer, a inversat cele două PF și a definit punctul gheții ca fiind  $0^{\circ}$  și punctul de fierbere al apei  $100^{\circ}$ , respectiv, rezultând deci *scara Celsius*, denumită, datorită diferenței de 100 de unități între cele două PF și *scara centigrad*. Treptat, scara dată a devenit populară în majoritatea statelor europene.

Pentru ca termometria să fie un sistem logic închis, James Maxwell a presupus, un secol mai târziu că, este necesar să i se adauge conceptului de *echilibru termodinamic* (termic) și un alt postulat, fiind denumit ulterior *Principiul zero al termodinamicii* (la acea etapă primul și al doilea principiu erau deja descoperite). Conform acestuia principiu "starea de echilibru

termodinamic a unui sistem este o stare particulară, caracterizată prin constanta în timp a tuturor parametrilor de stare și prin absența fluxurilor în interiorul sistemului” [5]. Acest principiu are forma primei axiome a lui Euclid: *dacă două sisteme sunt fiecare în echilibru termodinamic cu un al treilea, atunci ele sunt în echilibru termic între ele*. Rezultă că dintre parametrii termodinamici care descriu starea termică a sistemelor în echilibru, există unul care are o proprietatea de a lua aceeași valoare în diferite sisteme aflate în echilibru termodinamic între ele. Anume acest parametru a fost denumit *temperatură*. Deci Principiul zero al termodinamicii poate fi definit ca ”toți parametrii interni de echilibru ai unui sistem fizic sunt funcție de parametrii externi și de temperatură”. Dacă pentru simplitate, ne vom limita la sisteme care pot fi descrise doar în funcție de doi parametri,  $X$  și  $Y$  (care ar putea fi de exemplu, presiunea  $p$ , și volumul,  $V$ ), atunci, dacă două sisteme  $A$  și  $B$  sunt aduse în contact termic, o anumită cantitate de căldură poate trece de la un sistem la altul până când sistemul total ajunge la o stare finală de echilibru. Respectiv se poate afirma că sistemul  $A$  și sistemul  $B$  sunt în echilibru termic, fiind valabilă afirmația: *Dacă sistemul  $A$ , aflat în starea definită prin valorile  $X_1, Y_1$ , este în echilibru termic cu sistemul  $B$ , aflat în starea  $X_2, Y_2$ , iar acesta din urmă este în echilibru termic cu un al treilea sistem  $C$ , în starea  $X_3, Y_3$ , atunci sistemul  $A$  și sistemul  $C$  sunt în echilibru termic*. Această proprietate a stărilor de echilibru termic se numește *proprietatea de tranzitivitate* [1]. Există o infinitate de stări ale sistemului  $B$  care sunt toate în echilibru termic cu una și aceeași stare dată a sistemului  $A$ . Pe baza proprietății de tranzitivitate, aceste stări ale sistemului  $B$  sunt în echilibru termic între ele. Totalitatea stărilor sistemului  $B$  constituie o *izotermă* (Figura 1.1) a acestui sistem, definită ca locul geometric al tuturor punctelor pe o diagramă  $X, Y$  care reprezintă stări ale sistemului aflate în echilibru termic cu una și aceeași stare a unui alt sistem. Observăm că izotermele pot fi definite și independent de sistemul  $A$ , ca fiind mulțimea stărilor sistemului  $B$  aflate în echilibru termic între ele. Orice stare a sistemului  $B$  aparține unei astfel de izoterme și numai uneia. Există o izotermă corespunzătoare pentru sistemul  $A$ , care include starea inițială dată și care conține toate stările care sunt în echilibru termic între ele și cu toate stările de pe izoterma sistemului  $B$ .



**Fig. 1.1. Izoterme ale gazului ideal**



Pornind de la o altă stare inițială, neinclusă în aceste izoterme, putem identifica o altă pereche de izoterme corespunzătoare pentru cele două sisteme, ecuația unei familii de izoterme fiind descrisă cu ajutorul relației:

$$F(X, Y) = \theta \quad (1.1)$$

În această relație,  $\theta$  este temperatura empirică, care are o valoare constantă specifică pentru fiecare izotermă a sistemului. Dacă fixăm valoarea uneia dintre variabilele  $X, Y$  și valoarea lui  $\theta$  care caracterizează izoterma, valoarea celeilalte variabile pe fiecare izotermă este unic determinată. Aceasta înseamnă că pentru  $X$  fix, funcția  $\theta$  de variabilă  $Y$ , (definită de ecuația 1.1), este *monotonă*. Schimbând eventual semnul funcției  $F$ , putem aranja ca funcția să fie și *crescătoare*. În acest caz se poate spune că relația (1.1), este *ecuația termică de stare* pentru sistem și definește o *scară empirică de temperatură* pentru acest sistem, fiecărei stări de echilibru corespunzându-i o anumită temperatură. Această observație permite determinarea variației temperaturii unui sistem pe baza variației unuia dintre ceilalți parametri de stare ai acelu sistem. Termodinamica nu are însă posibilitatea să determine ecuațiile care exprimă aceste dependențe, ci poate doar să le impună anumite restricții cu caracter general. De aceea, forma funcțională a ecuațiilor termice de stare se deduce fie empiric, fie cu ajutorul fizicii statistice.

După ce a fost definită o scară de temperatură pentru un sistem  $A$  (cum ar fi de exemplu termometrul), ea poate fi extinsă la orice sistem  $B$ . De aici rezultă că totalitatea stărilor sistemului  $B$ , care sunt în echilibru cu o anumită stare a sistemului  $A$ , căruia i s-a atribuit o anumită temperatură  $\theta$ , constituie o izotermă a lui  $B$ , căreia i se atribuie aceeași temperatură  $\theta$ . Practic, pentru definirea unei scări empirice de temperatură, trebuie selectat un sistem adecvat (care va fi substanța termometrică), apoi una dintre proprietăți ale acestei substanțe (care să varieze cu temperatura), și în final o funcție (care să exprime dependența proprietății de temperatură). Scara de temperatură astfel definită va fi numai una dintr-un mare număr de scări posibile. Ea va depinde atât de substanța termometrică cât și de proprietatea sau funcția selectată. Proprietatea selectată poate fi: volumul unei cantități de mercur închisă într-un tub din sticlă (termometru din sticlă cu lichid), presiunea unei mase dintr-un gaz la volum (termometru manometric), tensiunea termo-electromotoare generată de două conductoare definite din metale diferite (termometru termoelectric), rezistența electrică a unui conductor (termorezistență), etc.

Alegând presiune  $P$  ca proprietate a unei substanțe termometrice, putem defini o scară de temperatură, făcând ca unor creșteri egale ale temperaturii să le corespundă creșteri egale ale  $P$ . Funcția de interpolare fiind liniară, vor fi suficiente două PF pentru definirea scării, ale căror

temperaturi le vom nota  $\theta_1$  și respectiv  $\theta_2$ . Atunci, temperatura  $\theta$  la orice valoare a  $P_\theta$  va fi dată de relația (s-a ales în mod arbitrar  $\theta_2 > \theta_1$ ):

$$\theta = \theta_1 + (P_\theta - P_1) = \frac{(\theta_2 - \theta_1)}{(P_2 - P_1)} \quad (1.2)$$

Diferența dintre două scări care se deosebesc numai prin funcția de interpolare nu este esențială, deoarece conversia de la o scară la alta este doar o chestiune de calcul. O schimbare a valorilor atribuite PF nu produce o modificare de substanță a scării și este cel mai simplu mod prin care se poate modifica funcția de interpolare. Drept exemple sunt scările Celsius, Fahrenheit și Réaumur, în care intervalul fundamental cuprins între punctul gheții și punctul de fierbere al apei este împărțit în 100, 180 și 80 de intervale egale cu un grad. În cele trei scări, punctul gheții a fost desemnat ca 0 °C, 32 °F și, respectiv, 0 °R. Ca urmare, conversia de la o scară la alta poate fi făcută destul de ușor cu ajutorul relațiilor:

$$T/^{\circ}C = \frac{5}{9} \cdot (T/^{\circ}F - 32) = \frac{10}{8} \cdot T/^{\circ}R \quad (1.3)$$

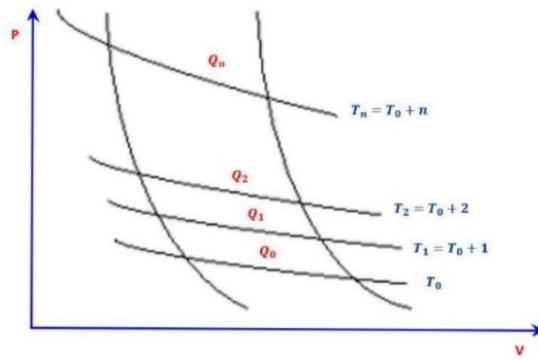
Este evident că constituirea unei scări empirice de temperatură reprezintă o chestiune arbitrară, fiind totuși limitate de cerințele Principiului zero care îi conferă un caracter teoretic.

### 1.1.2 Dezvoltarea conceptului de temperatură absolută

Conceptul de temperatură absolută este strâns legat de termodinamică. Scara absolută de temperatură propusă de Kelvin se bazează pe un ciclu Carnot, în care o unitate de căldură, care este transmisă de la corpul  $A$  (aflat la temperatura  $T$  pe această scară), la corpul  $B$ , aflat la temperatura  $(T - 1)$  pe aceeași scară, va produce același lucru mecanic. Deoarece acest lucru mecanic nu depinde de substanța de lucru, temperatura  $T$  și scările astfel definite vor fi complet independente de proprietățile fizice ale oricărei substanțe specifice. Scara obținută poate fi desemnată pe bună dreptate ca scară absolută. Deoarece randamentul unui ciclu Carnot este o funcție doar de temperaturile celor două surse de căldură, Kelvin a definit scara făcând ca intervalelor unitare de temperatură să le corespundă creșteri egale ale randamentului.

$$\frac{Q_1 - Q_0}{Q_1} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{Q_n - Q_{n-1}}{Q_n} = \frac{q - 1}{q} \quad (1.4)$$

Astfel indicii inferiori reprezintă numărul de grade peste o anumită temperatură de referință,  $T_0$  (Figura 1.2).



**Fig. 1.2. Principiul scării logaritmice a lui Kelvin**

Din relația 1.4 rezultă că:

$$\frac{Q_n}{Q_{n-1}} = q \quad \text{și} \quad \frac{Q_n}{Q_0} = q^n \quad (1.5)$$

unde:

$$n = \frac{\log Q_n - \log Q_0}{\log q} \quad (1.6)$$

De aici se poate deduce că:

$$T = T_0 + n = T_0 + \frac{\log Q_n - \log Q_0}{\log q} \quad (1.7)$$

Raportul  $Q_n / Q_0$  este identic pentru toate substanțele și poate fi determinat pe cale experimentală.  $T_0$  și  $q$  pot fi selectate în mod arbitrar, Kelvin atribuindu-i lui  $T_0$  valoarea 0. Această primă Scară absolută propusă de Kelvin nu a fost acceptată la acea etapă de comunitatea științifică, pentru că nu exista nicio similitudine între numerele atribuite temperaturii conform acestei scări și cele atribuite conform scării centigrad. Era totuși evident că pe randamentele unei mașini termice reversibile pot fi puse bazele unui număr nedefinit de scări absolute de temperatură. Dacă vom analiza varianta optimă din perspectiva lui Kelvin, atunci pentru o scară empirică definită pe baza variației liniare a unei proprietăți oarecare  $a$  cu temperatura  $\theta$ , coeficientul de variație cu temperatura este:

$$a = a_0 \cdot [1 + \alpha \cdot (\theta - \theta_0)] \quad (1.8)$$

În general, coeficientul  $\alpha$  este o funcție de  $\theta$ . Însă pe scara „a”, definită de ecuația 1.8, coeficientul  $\alpha$  este constant, deoarece pe această scară, unor creșteri egale ale temperaturii le corespund, prin definiție, creșteri egale ale proprietății  $a$ . Pentru oricare altă proprietate  $b$  care variază tot liniar cu temperatura, coeficientul de variație  $\beta$  devine pe scara „a”:

$$\beta = \frac{b - b_0}{b_0 \cdot (\theta - \theta_0)} = \frac{a_0 \cdot (b - b_0)}{b_0 \cdot (a - a_0)} \cdot \alpha \quad (1.9)$$

Astfel,  $\beta$  va fi independent de temperatură doar dacă raportul dintre creșterile proprietății  $b$  și creșterile proprietății  $a$ ,  $(b - b_0) / (a - a_0)$ , este același pentru toate temperaturile. Deci zero absolut al scării "a" este  $\theta = \theta_0 - 1/\alpha$ , ceea ce reprezintă valoarea obținută pentru  $a = 0$ .

Pe scara centigrad folosită în secolul al XIX-lea, coeficientul  $\alpha$  era aproximativ constant pentru un mare număr de proprietăți fizice (dilatarea liniară, energia cinetică a moleculelor unui gaz, etc). Din aceste considerente, precum și pentru a depăși obiecțiile psihologice legate de schimbare (se dorea selectarea unei scări absolute care să fie într-un acord cât mai bun cu scările centigrad uzuale la acea dată), Joule a aplicat această relație în studiile pe care le făcea la vremea respectivă și a determinat că, pe scara centigrad, valorile lui  $1/F$  sunt foarte apropiate de valorile  $\theta + 273$ . Ulterior Kelvin a definit că dacă se alege  $dT = d\theta$ , atunci putem obține relația:

$$T = \frac{1}{F} = \theta + 273 \quad (1.10)$$

În așa fel scara Kelvin devine definită, dacă se atribuie o valoare numerică definită unei anumite stări termice, sau intervalului dintre două stări termice. Acest lucru a permis ca până în anul 1954, această scară, cunoscută ca Scara Kelvin, să fie definită prin atribuirea a  $100^\circ$  *intervalului fundamental*, cuprins între punctul de topire al gheții și punctul de fierbere al apei. Pe această scară, temperaturile erau desemnate prin  $T$ , iar unitatea era notată cu simbolul  $^\circ K$ . Punctul gheții era desemnat prin  $T_0$ . Totuși Kelvin considera că, pentru definirea scării absolute, este suficient numai un singur PF iar dacă intervalul cuprins între zero absolut și punctul gheții va fi suficient de reproductibil, atunci scara absolută va putea fi definită în funcție de acest unic PF. Modificarea definiției scării s-a produs în anul 1954, la a 10-a Conferință Generală de Măsuri și Greutăți [5], care a decis ca scara termodinamică să fie definită cu ajutorul PTA.

### 1.1.3 Echivalența dintre scara termodinamică și scara gazului ideal

Dacă singurul termometru care ar realiza temperaturi pe scara Kelvin ar fi o mașină termică reversibilă, scara nu ar avea nicio importanță practică. Dacă însă ar fi un gaz care să satisfacă cele două *condiții de idealitate*, atunci o masă dată din acest gaz ar corespunde relației:

$$p \cdot V = K \cdot T \quad (1.11)$$

unde:  $T$  - este temperatura termodinamică.

Acest gaz, denumit *ideal*, folosit într-un termometru cu presiune sau volum constant, realizează scara Kelvin în mod direct. Gazele ideale sunt gazele care satisfac *condițiile de idealitate* [1]:

- *legea lui Boyle-Mariotte*: produsul dintre presiune și volum este constant la temperatură fixă, însă această constantă depinde de temperatură:

$$p \cdot V = \varphi(T) \quad (1.12)$$

- *legea lui Gay-Lussac*: energia  $E$  a gazului este funcție numai de temperatură, și nu depinde de volum:

$$E = \xi(T) \quad (1.13)$$

Ambele legi sunt valabile numai pentru stările de echilibru ale gazului ideal. Scara *Kelvin* este echivalentă cu scara gazului ideal, dacă Legea lui Boyle-Mariotte este scrisă în felul următor:

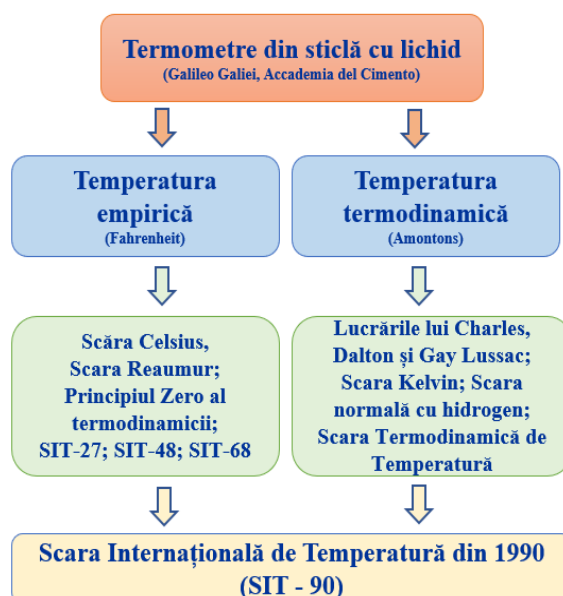
$$p \cdot V = K \cdot T \quad (1.14)$$

unde:  $T$  - reprezintă temperatura în scara termodinamică.

În cazul în care  $p_1 \cdot V_1$  și  $p_2 \cdot V_2$  sunt produsele dintre presiune și volum ale unei mase definite, dintr-un gaz perfect la temperaturile  $T_1$  și  $T_2$ , atunci:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2} \quad (1.15)$$

Această relație reprezintă baza *termometriei cu gaz*, însă fluidul termometric este totuși un gaz real, nu unul ideal. Dar dacă un anumit gaz real, într-un anumit domeniu de presiuni și temperaturi, satisface condițiile de idealitate cu suficientă precizie, atunci el poate fi considerat "ideal" și poate fi utilizat ca substanță termometrică pentru măsurarea temperaturilor în scara termodinamică. Această scară a gazului ideal, a fost propusă prima dată de Amontons la începutul secolului al XVIII-lea și a fost implementată în anul 1889, la BIPM. Evoluția conceptului de temperatură începând cu secolul al XVII-lea poate fi urmărită prin cele două abordări inițiate de Fahrenheit și Amontons (Figura 1.3) [1].



**Fig. 1.3. Evoluția conceptului de temperatură între secolele XVII - XXI**

Pe de o parte, avem dezvoltarea unor scări empirice de temperatură bazate pe PF arbitrară, precum scările lui Fahrenheit, Celsius și Réaumur, simultan cu punerea la punct a unor

termometre practice mai bune, iar pe de altă parte, avem dezvoltarea paralelă a scării absolute. Prima abordare a condus către sfârșitul secolului al XIX-lea la dezvoltarea termometrului cu rezistență din platină și a termocuplului. Cercetările privind scările empirice au culminat cu adoptarea SIT-27. În abordarea temperaturii absolute, găsim dezvoltarea termodinamicii datorată lui Carnot, Clausius, Kelvin și Joule și construcția unei scări independente de proprietățile termometrice ale substanței. Deși au existat multe puncte comune în evoluția celor două abordări, apropierea deplină s-a produs doar o dată cu adoptarea SIT-90 [1], [6].

## **1.2 Tendințele contemporane în evoluția unității de temperatură**

O problemă importantă în asigurarea nivelului tehnic al țării este crearea condițiilor care să asigure primirea, utilizarea, păstrarea și schimbul informațiilor de măsurare, calitatea cărora trebuie să corespundă necesităților populației, științei, industriei, învățământului, ocrotirii sănătății, apărării statului etc. Crearea acestor de condiții este un criteriu indispensabil în domeniul comerțului, ecologiei sau certificării producției, iar realizarea lor este posibilă numai în cazul rezolvării problemei de asigurare a uniformității măsurărilor, adică atingerea a astfel de stare a măsurărilor efectuate în țară, când rezultatele sunt comparabile, indiferent de faptul unde, când și cu ce echipamente au fost efectuate. Asigurarea uniformității măsurărilor deci, concomitent cu sistemele de standardizare și evaluare a conformității, este una din funcțiile principale în domeniul infrastructurii calității. La bază se află etaloanele unităților de măsură, care reprezintă un complex de MM de înaltă precizie și care asigură reproducerea și păstrarea unității, în scopul transmiterii altor MM, iar prin intermediul lor tuturor proceselor tehnologice. O atenție deosebită se acordă comparării etaloanelor, deoarece este unica metodă acceptată de confirmare a nivelului de precizie și stabilitate a caracteristicilor metrologice a etaloanelor [11].

Cercetările teoretice în metrologie sunt concentrate asupra problemelor teoriei cuantice a măsurărilor, coordonării sistemului constantelor fizice, răspândirii metodelor și rezultatelor fizicii teoretice asupra problemelor măsurărilor. Cercetările fundamentale cu caracter experimental sunt legate de precizarea valorilor constantelor fizice și de descoperire a utilizărilor posibile în metrologie a efectelor cuantice macroscopice. Drept rezultat are loc trecerea de la etaloanele "materiale" la cele "naturale", bazate pe fenomene fizice de nivel atomic stabile [12].

O problemă importantă, care trebuie rezolvată este asigurarea preciziei de păstrare și transmitere a unităților de măsură de la etaloane către MM. De asemenea, este necesar de rezolvat problemele asigurării uniformității măsurărilor în comerț, în deosebi în cadrul OMC precum și în cercurile de interese comune ale statelor (ecologie, ocrotirea sănătății, securitate). Dezvoltarea tehnică a măsurărilor în mai puțin de o generație a schimbat concepția despre măsurări, care au început să fie percepute ca niște procese numeric orientate. A fost parcursă

calea de la principiile analogice până la cele numerice de reprezentare a rezultatelor măsurărilor. Aceasta necesită crearea etaloanelor naționale de generație nouă, bazate pe tehnologii noi. Echivalența etaloanelor și metodelor de măsurare la nivel internațional joacă un rol important în menținerea credibilității la nivelul consumatorului și întărește acordul despre comerțul liber. Argumentând strategia de formare și perfecționare a etalonului, este necesar de luat în considerare cerințele de nivel internațional, regional și național. Cerințele internaționale sunt expuse clar în Acordul de recunoaștere reciprocă a etaloanelor și certificatelor de etalonare (CIPM-MRA) [13]. Deși fosta Uniune Sovietică dispunea de unul din cele mai mari sisteme de etaloane din lume, Republica Moldova nu a beneficiat nici de un etalon primar, ele au devenit în mare parte proprietate a Rusiei și Ucrainei. Accesul la etaloanele țărilor nominalizate a fost și este însoțit de cheltuieli considerabile, iar necesitatea de apelare la ele face ca Moldova să devină astfel vulnerabilă în acest domeniu, lucru care poate fi schimbat doar cu crearea etaloanelor proprii.

### 1.3 Principiile fundamentale în realizarea unității de temperatură

După cum a menționat James Clerk Maxwell - temperatura unui corp este starea sa termică, considerată ca o măsură a capacității sale de a transfera căldură către alte corpuri. Temperatura poate fi obținută cu ajutorul unui termometru care poate fi etalonat la o varietate de scări de temperatură (Kelvin, Celsius sau Fahrenheit). Realizarea unității de temperatură termodinamică, se efectuează în două etape. La prima etapă, utilizând un vas Dewar, se realizează PTA, cu o incertitudine de maxim 0,2 mK. Următoarea etapă constă în primirea valorii unității, egale cu  $1/273,16$  K părți a temperaturii PTA. Pentru aceasta se folosesc instalații, numite termometre cu gaz, principiul de funcționare a cărora se bazează pe faptul că temperatura gazului ideal reprezintă un parametru de stare ce se modifică în conformitate cu legea:

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2} = \frac{m}{\mu} \cdot R \quad (1.16)$$

unde:  $P$ ,  $V$ ,  $T$  – presiunea, volumul și respectiv temperatura gazului;

$R$  – constanta molară a gazului;  $m$  – masa gazului;  $\mu$  – masa molară.

Amplasând recipientul cu gaz în vasul cu temperatura PTA, se poate seta parametrii de stare a gazului ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ). Apoi recipientul se amplasează într-un termostat cu altă temperatură și se măsoară fie presiunea la  $V = constant$ , fie volumul la  $P = constant$ . După variația presiunii sau volumului, se poate determina orice temperatură, ce diferă de temperatura PTA.

În practică crearea scării de temperatură, pe baza termometrului cu gaz, reprezintă o procedură destul de costisitoare și complicată. Sunt cele mai precise dar totodată și cele mai

dificile măsurări, și sunt realizate doar de câteva institute de metrologie din lume. Principala dificultate constă în evaluarea precisă a neconcordanței dintre gazul real și cel ideal. Metoda alternativă realizată în practică este bazată pe puncte fixe și termometre de interpolare între diferite PF. Diferența dintre SIT-90 existentă în prezent și scala termodinamică, nu depășește 3 mK. Reproducerea SIT-90 se realizează cu o incertitudine cuprinsă între 0,05 mK și 2 mK (la temperaturi între (-40) ... 962 °C) ceea ce satisface cerințele de exactitate [13], [14], [15].

#### 1.4 Kelvin în contextul redefinirii unităților SI

Așa cum metrologia are rolul său special în raport cu alte științe, tot așa și unitatea de temperatură, deține un rol specific în SI. Influența temperaturii asupra altor unități de măsură, se datorează atât fenomenelor fizice, ce stau la baza realizării acestor unități, cât și datorită faptului că etaloanele primare, sunt de regulă compuse dintr-un set de utilaje ce reproduc unitatea, asigură achiziția, transmiterea și prelucrarea informației despre mărimea unității. Începând cu 20 mai 2019, toate unitățile SI sunt definite în termeni de constante fizice. Acest lucru asigură stabilitatea viitoare a SI și deschide posibilitatea de utilizare a noi tehnologii, inclusiv cuantice, pentru a pune în aplicare definițiile. Cunoaștem că valoarea unei mărimi se exprimă prin produsul dintre un număr și o unitate. Unitatea este un exemplu particular al mărimii în cauză, iar numărul este raportul dintre valoarea mărimii și unitate. Atunci când se raportează rezultatul măsurării unei mărimi, sunt necesare valoarea estimată a măsurandului (cantitatea care urmează să fie măsurată) și incertitudinea asociată cu această valoare. Ca pentru orice mărime, valoarea unei constante fundamentale poate fi exprimată ca produsul dintre un număr și o unitate. Prin fixarea valorii exacte, unitatea devine definită, deoarece produsul dintre valoarea numerică și unitate trebuie să fie egal cu valoarea constantei, care se postulează a fi invariabilă. Constantele fundamentale sunt alese în așa fel încât orice unitate să poată fi scrisă fie prin intermediul unei constante, fie prin produse de constante (Tabelul 1.2) [16].

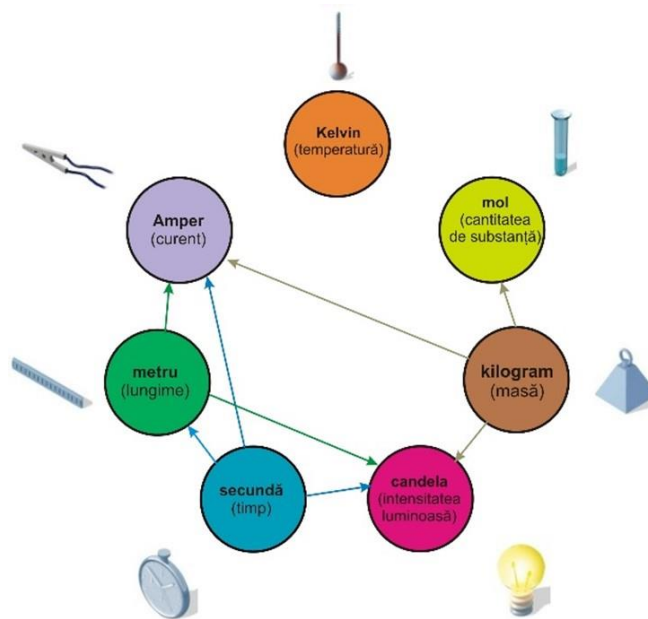
**Tabelul 1.2. Constantele fundamentale SI**

Definirea constantei	Simbolul	Valoarea numerică	Unitatea
Frecvența de tranziție a atomilor de cesiu 133	$\Delta\nu_{Cs}$	9 192 631 770	Hz
Viteza luminii în vid	$c$	299 792 458	$m \cdot s^{-1}$
Constanta lui Planck	$h$	$6,626\ 070\ 15 \cdot 10^{-34}$	$J \cdot s$
Sarcina elementară	$e$	$1,602\ 176\ 634 \cdot 10^{-19}$	C
Constanta Boltzmann	$k$	$1,380\ 649 \cdot 10^{-23}$	$J \cdot K^{-1}$
Constanta Avogadro	$N_A$	$6,022\ 140\ 76 \cdot 10^{23}$	$mol^{-1}$
Eficacitatea luminoasă	$K_{cd}$	683	$lm \cdot W^{-1}$



Păstrarea continuității este o caracteristică esențială a modificărilor SI, valorile numerice ale constantelor fiind alese în așa fel încât să fie în concordanță cu definițiile anterioare, în măsura în care progresele în domeniul științei permit acest lucru. Mărimile fundamentale SI, sunt alese prin convenție, astfel încât niciuna să nu poată fi exprimată în funcție de celelalte. Ele sunt considerate ca fiind independente deoarece o mărime fundamentală nu poate fi exprimată ca un produs al puterilor altor mărimi fundamentale [17]. Unitățile fundamentale SI, sunt adoptate de asemenea prin convenție, fiecărei mărimi, fiindu-i atribuită doar o singură unitate fundamentală. Totuși poate apărea o întrebare logică: *în realitate unitățile fundamentale sunt total independente una de alta sau nu*. Analizând evoluția SI, se constată că răspunsul nu va neapărat unul afirmativ, iar drept argumentări pot servi următoarele exemple.

- **Metrul.** În 1889, lungimea metrului se determina ”la temperatura de zero exprimată în grade normale, primate pentru serviciul internațional de măsuri și greutate”. La acea etapă, fiecare prototip, era dotat cu termometre speciale pentru determinarea temperaturii prototipului. De asemenea era necesară determinarea coeficientului de dilatare termică. Și în prezent, metrul este strâns legat de altă unitate fundamentală - *secunda*.
- **Amperul.** Reprezintă, din punct de vedere a independenței, cea mai „dificilă” unitate fundamentală. Pe durata evoluției, toate rezoluțiile BIPM, indicau determinarea Amperului, fie prin unitățile de masă și timp (1893), fie (în prezent) prin unitatea de lungime, *metru*, prin intermediul căreia este legat deci și cu *secunda*.
- **Kelvinul**, deși poate fi considerat „independent” față de celelalte unități, are și el unele semne de întrebare (Figura 1.4) [18]:
  - În primul rând, pentru determinarea temperaturii termodinamice, se utilizează termometre cu gaz sau acustice, valorile unității fiind determinate după rezultatele măsurării fie a presiunilor mici, fie a altor mărimi.
  - În al doilea rând, toți consumatorii se folosesc de scările practice de temperatură în care cele mai des utilizate MM sunt SPRT-urile. Măsurarea temperaturii în acest caz se reduce la măsurarea rezistenței electrice.



**Fig. 1.4. Sistemul internațional de Unități SI (până la redefinire)**

Conceptul contemporan de redefinire a unităților SI, pe baza constantelor fizice fundamentale, este unul firesc însă în același timp destul de dificil în realizarea practică. Încă la începutul secolului XX, fizicianul german, M. Planck, a enunțat faptul că principalele unități ale Universului, pot fi realizate pe baza constantelor fizice cum ar fi: viteza luminii,  $c$ , constanta Planck,  $h$ , sau constanta gravitațională,  $\gamma$ . Valorile acestor constante figurează în calitate de coeficienți în formulele principalelor teorii și sunt suficient de stabile și independente față de condițiile externe. Însă unitățile lui „Planck” de lungime  $l$ , timp  $t$  și masă  $m$  (relațiile 1.17 ÷ 1.19) sunt dificil de realizat în practică, știința nu cunoaște procese fizice în care ele ar putea fi realizate. În deosebi, nu sunt cunoscute obiecte, care ar avea masa și dimensiunile lui „Planck”, sau să se petreacă în decursul timpului dat [19], [22].

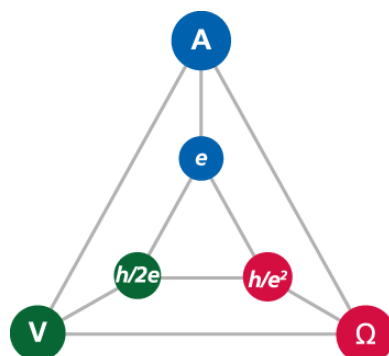
$$l = \sqrt{\frac{\gamma \cdot h}{c^3}} \approx 10^{-33} \text{ cm} \quad (1.17)$$

$$t = \sqrt{\frac{\gamma \cdot h}{c^5}} \approx 5^{-44} \text{ s} \quad (1.18)$$

$$m = \sqrt{\frac{c \cdot h}{\gamma}} \approx 2^{-5} \text{ g} \quad (1.19)$$

Crearea unui sistem universal, a devenit posibilă doar după descoperirea așa numitor efecte cuantice: hiper-conductibilitate, hiper-fluiditate și a efectului cuantic Hall. Cercetările în domeniul metrologiei cuantice, au constat în a revizui SI, în așa fel încât fiecare unitate să fie definită, fie prin constantă fundamentală, fie prin proprietăți individuale ale atomilor. Una dintre

cercetări o reprezintă „închiderea” așa numitului triunghi al metrologiei cuantice (Figura 1.5), realizat între etaloanele de tensiune, curent și rezistență.



**Fig. 1.5. Triunghiul metrologiei cuantice**

unde:  $h$  - constanta Planck;  $e$  - sarcina electrică elementară;  
 $h/2e$  - constanta Josephson;  $h/e^2$  - constanta fon Klitzing

Pentru noile definiții ale unităților SI (Anexa 1), caracteristica particulară de bază constă în aceea că valoarea, utilizată pentru determinarea unității, are un caracter natural, constant în timp și spațiu. Realizarea în practică a oricărei unități SI fundamentale, trebuie să fie posibilă în orice loc, în orice timp și cu aceeași precizie. De la adoptarea SI, au fost înregistrate progrese semnificative în realizarea unităților, prin asocierea lor, la mărimi cu adevărat independente, cum ar fi constantele fizice fundamentale și proprietățile atomilor.

Unitatea de temperatură, până nu demult a fost realizată prin PTA, ceea ce rezulta că Kelvin era legat de proprietatea materiei, adică a compoziției izotopice a apei. A fost totuși rațional ca și această unitate să fie legată de o constantă fundamentală. În acest scop au fost desfășurate diferite proiecte pentru reproducerea independentă, prin diferite metode, a constantei Boltzmann:

- termometria acustică prin măsurarea vitezei sunetului;
- termometria gazelor după permitivitatea dielectrică a lor, utilizând punți capacitive de curent alternativ la frecvența sunetului;
- termometria bazată pe zgomote termice.

Una dintre consecințele redefinirii, constă în faptul că incertitudinea de reproducere a constantei Boltzmann  $k$ , trece nemijlocit la temperatura termodinamică a PTA [24]. Noua definiție este bazată pe atribuirea unei valori fixe constantei Boltzmann, care reprezintă un coeficient ce face legătura dintre unitatea de temperatură și unitatea energiei termice. Mărimea  $k \cdot T = \tau$ , care persistă în ecuația de stare, reprezintă energia caracteristică ce descrie distribuția energiei între particulele sistemului [25]. Astfel pentru atomii liberi, temperatura este

proporțională energiei cinetice. Până la redefinire, valoarea fixă a fost atribuită temperaturii PTA, iar  $k$  era o mărime dependentă de temperatură. În noua definiție, valoarea fixă este deja atribuită constantei  $k$ , iar temperaturile PF ale SIT-90, inclusiv PTA, devin mărimi măsurabile. Dintre cele mai importante avantaje a introducerii noii definiții a Kelvinului, CIPM consideră creșterea preciziei măsurărilor în domeniul termometriei, în intervalele temperaturii îndepărtate de PTA [27]. De exemplu ar fi posibilă utilizarea termometrelor prin radiație absolută, fără a se baza pe PTA. Noua definiție va facilita dezvoltarea metodelor termodinamice primare de realizare a scării de temperatură, concomitent cu metodele descrise în SIT-90. Din punct de vedere practic, redefinirea unității de temperatură, va fi practic nevizibilă. De exemplu apa în continuare se va solidifica la  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  iar termometrele gradate în conformitate cu definiția existentă, în continuare vor indica corect valorile temperaturii măsurate. Se presupune că noua definiție va contribui la o creștere treptată a preciziei măsurătorilor termice fără careva restricții, impuse la momentul producerii și utilizării PTA. Este de așteptat ca, cel puțin pentru anumite intervale de temperatură, metodele termodinamice directe să poată înlocui SIT-90 [19].

Orice progres tehnologic duce inevitabil la creșterea preciziei echipamentelor metrologice și respectiv a măsurărilor realizate, nu însă fără investiții financiare, uneori destul de semnificative. Tot așa și redefinirea unităților de măsură impune eforturi suplimentare, inclusiv financiare. Principalele aspecte luate în considerație în procesul redefinirii Kelvinului [20], [21] sunt:

- ◆ Modificarea definiției Kelvinului nu va afecta realizarea în practică a SIT-90 și diseminării unității de temperatură către mijloacele de măsurare.
- ◆ SIT-90 va rămâne cea mai exactă și fiabilă aproximare a scării termodinamice de temperatură. Însă deja nu va mai fi unica scară de temperatură utilizată. Cu timpul, metodele termodinamice vor atinge așa precizii, încât să devină principalele metode.
- ◆ Redefinirea Kelvinului va duce la modificări ale incertitudinilor de măsurare, atribuite PF. Totuși aceste incertitudini, de obicei în practică nu se utilizează și se datorează în special complexității utilizării echipamentelor din termometria primară.

Datorită faptului că drept valoare de bază a devenit constanta Boltzmann, PTA deși va rămâne în continuare egală cu  $273,16\text{ K}$ , va obține suplimentar o contribuție de incertitudine datorată determinării experimentale a acestei constante. De exemplu, în prezent această valoare constituie aproximativ  $1,8 \cdot 10^{-6}$ , ceea ce corespunde unei incertitudini a temperaturii PTA de circa  $0,5\text{ mK}$ . Transpunerea acestei valori la celelalte PF va fi nesemnificativă, luând în considerație incertitudinea atribuită acestora. Respectiv aceste modificări nu vor afecta

semnificativ documentele existente care stabilesc limitele erorilor tolerate pentru echipamentele utilizate. Noua definiție a fost aprobată în cadrul ședinței a 26 a CGPM și stabilește următoarele:

*The **Kelvin**, symbol  $K$ , is the SI unit of thermodynamic temperature. It is defined by taking the fixed numerical value of the Boltzmann constant  $k$  to be  $1,380\ 649 \cdot 10^{-23}$  when expressed in the unit  $J \cdot K^{-1}$ , which is equal to  $kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$ , where the kilogram, metre and second are defined in terms of  $h$ ,  $c$  and  $\Delta\nu_{Cs}$  [20]. Această definiție implică relația exactă pentru  $k$ . Inversând relația se poate obține expresia în funcție de constantele fundamentale  $k$ ,  $h$  și  $\Delta\nu_{Cs}$ :*

$$1K = \frac{1.380\ 649 \cdot 10^{-23}}{6.626\ 070\ 15 \cdot 10^{-34} \cdot 9\ 192\ 631\ 770} \cdot \frac{\Delta\nu_{Cs} \cdot h}{k} \approx 2.266\ 6653 \cdot \frac{\Delta\nu_{Cs} \cdot h}{k} \quad (1.20)$$

Conform acestei definiții un Kelvin este egal cu schimbarea temperaturii termodinamice care are ca rezultat o modificare a energiei termice  $k \cdot T$  cu  $1,380\ 649 \cdot 10^{-23}$  J.

## **1.5 Contribuția temperaturii în realizarea altor unități SI**

Temperatura este una dintre mărimile cele mai des măsurate, iar precizia afectează multe aspecte ale business-ului, cum ar fi procesarea și prelucrarea materialelor, eficiența energetică, diagnostica medicală și siguranța alimentelor. Mai puțin însă este cunoscut faptul că temperatura are un rol deosebit și în realizarea în practică a multor etaloane primare ale SI. Analizând aceste etaloane, putem observa influența asupra lor a temperaturii sau variațiilor de temperatură. Dacă măsurările, reprezintă unica modalitate de obținere a informației cantitative despre mărimile ce caracterizează obiectele fizice, despre fenomenele și procesele fizice, atunci contribuția temperaturii este una semnificativă, iar uneori decisivă în foarte multe din aceste fenomene sau procese și poate fi atât benefică, de exemplu la obținerea și menținerea fenomenului sau procesului (de exemplu realizarea etalonului primar de tensiune electrică în curent continuu pe baza efectului Josephson), cât și în unele cazuri procese negative, conducând la necesitatea întreprinderii unor măsuri de minimizare a influenței ei. În continuare vor fi examinate câteva contribuții a temperaturii în realizarea etaloanelor primare [19].

### **1.5.1 Rolul temperaturii în realizarea etaloanelor de tensiune și intensitate electrică**

Efectul Josephson este folosit în cele mai importante institute metrologice pentru realizarea etalonului primar al unității de tensiune electrică. Acest etalon se bazează pe efectul descoperit de Brian Josephson, ce constă în expunerea unei joncțiuni (Nb/AlOx/Nb) la o radiație electromagnetică de frecvență  $f$ .

$$V_n = \frac{n \cdot f}{K_J} \quad (1.21)$$

unde:  $n$  – numărul de trepte;  $K_J$  – constanta Josephson, ( $K_J = 2e/h$ ).

Valoarea acestei constante, cu o incertitudine de  $4 \cdot 10^{-7}$ , este  $K_{J-90} = 483\,597,9$  GHz/V. Pentru realizarea în practică a instalațiilor bazate pe efectul Josephson, este necesară luarea în considerație a mai multor factori, ce apar ca urmare a complexității instalației precum și a condițiilor de funcționare. Unul dintre cei mai dificili factori, îl reprezintă temperaturile foarte joase ( $-269$  °C), la care trebuie să ajungă joncțiunea aflată în cryocooler. Înainte de a începe procesul de răcire, sunt necesare conexiuni speciale între cryocooler și celelalte componente ale instalației. Este necesară și o monitorizare permanentă a temperaturii și presiunii din cryocooler, pe o durată îndelungată de timp. După pornirea compresorului se așteaptă încă circa 5 ore pentru a se ajunge la temperatura de operare de 4,2 K. Importanța temperaturii în realizarea etalonului primar al tensiunii electrice, are deci un rol esențial atât în realizarea efectului Josephson (efectul se produce numai în condiții de supraconductibilitate, joncțiunea necesitând plasarea într-un mediu de temperatură foarte joasă), cât și unul critic în siguranța funcționalității sistemului [19].



a) Etalon pe baza efectului Josephson      b) Etalon pe baza efectului cuantic Hall

**Fig. 1.6. Dimensiunile schemelor integrale pe baza efectelor cuantice**

O contribuție similară o are temperatura și în realizarea etaloanelor primare a intensității electrice în curent continuu. Etalonul primar este compus din componente ce realizează unitatea de măsură și un comparator, ce asigură achiziționarea și transferul informației despre valoarea unității realizate. Ambele componente sunt termostate în Helium lichid. Schema integrală în cazul dat, constă din trei joncțiuni în care se realizează efectul Josephson (Figura 1.6) conectate în serie și o rezistență,  $R = 1 \Omega$ . Valoarea rezistenței este preluată de la etalonul rezistenței electrice în curent continuu, ce constă dintr-o instalație bazată pe efectul cuantic Hall.

Atât tensiunea electrică, realizată pe baza efectului Josephson cât și rezistența electrică, realizată pe baza efectului cuantic Hall, fiind legate de constantele fundamentale, au condus la o îmbunătățire substanțială a măsurărilor electrice la nivel mondial. Această îmbunătățire însă implică necesitatea realizării și menținerii exacte a temperaturii și a variațiilor de temperatură.

### 1.5.2 Rolul temperaturii în realizarea etalonului primar al unității de timp

Chiar dacă la prima vedere se poate crede că unele unități de măsură nu sunt influențate de temperatură, acest lucru poate fi amăgitor. Drept exemplu poate servi unitatea de timp și frecvență. Acest etalon primar este realizat pe baza atomilor de Cesium, *secunda* fiind durată a 9 192 631 770 perioade ale radiației care corespunde tranziției între cele două niveluri hiperfine ale stării fundamentale a atomului de Cesium 133. Însăși Cesiumul, este influențat de temperatură, fiind un element chimic din grupa metalelor alcaline, ce din punct de vedere fizic, este un metal moale, cu un punct de topire de circa 28 °C, aceasta făcându-l unul dintre puținele metale care se pot afla în stare lichidă sau într-o stare de trecere dintre starea lichidă și cea solidă la temperatura camerei. Pentru ca să fie deplină interpretarea unității SI, BIPM a specificat că în determinarea secunde atomice, figurează atomul de Cesium, care se află la temperatura de zero absolut (-273,15 °C).

În modernizările contemporane ale ceasurilor atomice pe bază de Cesium, această condiție se tinde a fi obținută prin răcirea atomilor cu ajutorul laserului. Anume această metodă a permis NIST să realizeze etaloane, ce asigură o precizie de  $3 \cdot 10^{-16}$ . Diferența principală, dintre etalonul primar, lansat de NIST în 2014, *NIST-F2*, și cel anterior *NIST-F1*, constă în valoarea temperaturii de operare. Dacă temperatura de operare la *F1* are valori de aproximativ 27 °C, atunci atomii din *F2* sunt operați la valori mult mai scăzute a temperaturii (-193 °C). Expunerea atomilor la temperaturi mai joase a servit ca factor determinativ la mărirea preciziei de măsurare (o secundă în 300 milioane de ani) [32].

### 1.5.3 Rolul temperaturii în realizarea etalonului unității de masă

Deși definiția kilogramului în SI a fost modificată, temperatura în practică are o influență semnificativă în diseminarea unității de masă și în prezent. Prototipul internațional al kilogramului până nu demult, a reprezentat un cilindru cu diametrul și înălțimea de 39 mm din aliaj de platină și iridiu (90 % platină și 10 % iridiu), care încă din 1795, avea în definiția sa contribuția temperaturii, fiind definit ca masa unui decimetru cub de apă distilată, la temperatura de 4 °C (temperatura la care apa are cea mai mare densitate).

Rolul temperaturii, în realizarea unității de masă, este și unul indirect, în cazul determinării densității greutăților etalon. Dacă densitatea greutății se determină la temperatura diferită de 20 °C (de exemplu 23 °C), valoarea obținută este necesar de a fi recalculată pentru temperatura de 20 °C, utilizând coeficientului de dilatare termică a materialului  $\gamma$ .

$$\rho(t_{ref}) = \rho(t_{mas}) \cdot [1 + \gamma \cdot (t_{mas} - t_{ref})] \quad (1.22)$$

În procesul de diseminare a unității de masă, stabilizarea termică este de asemenea foarte importantă și influențează atât comparatoarele de masă cât și greutatea etalon. Așa pentru minimizarea incertitudinii de măsurare, la etalonarea greutăților clasa  $E_1$ , variația temperaturii nu trebuie să depășească  $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$  în decurs de 12 ore, ceea ce implică necesitatea dotării laboratoarelor de etalonări cu echipamente sofisticate de creare și menținere a condițiilor stricte de mediu [23].

#### **1.5.4 Rolul temperaturii în realizarea etalonului intensității luminoase**

Baza etalonului primar a unității intensității luminoase, *Candela*, o constituie celula de ”corp negru” ce constructiv reprezintă două conducte coaxiale din carbură de niobiu, amplasate în camera de vid a emițătorului. Curentul electric ce parcurge succesiv conductele, o încălzește pe cea interioară, până la temperatura de 2700 K. Radieră corpului negru la această temperatură puțin diferă, după compoziția spectrală a sa, de radieră lămpilor de incandescență, ceea ce permite crearea etaloanelor secundare pe baza lor. Pentru realizarea cu precizie mare a unității de măsură, este necesară o stabilizare ridicată a temperaturii cu ajutorul sistemelor de reglare automată, cu legătură inversă în rețeaua de alimentare a celulei de corp negru. În calitate de traductor în acest caz, se utilizează un pirometru special.

#### **1.5.5 Cercetarea rolului temperaturii în realizarea unității de umiditate**

În procesul dezvoltării Etalonului Național al unității de umiditate (Figura 1.7), unitatea de temperatură reprodusă de ETN 02-12, are un rol semnificativ. De exemplu temperatura punctului de rouă,  $t_d$ , care este unitate de măsură a umidității, reprezintă temperatura la care vaporii de apă conținuți într-un gaz umed, în timpul răcirii adiabatică devin saturați în raport cu suprafața plană a apei. Umiditate relativă, cu care suntem deprinși să măsurăm umiditatea aerului, reprezintă raportul dintre fracția molară a vaporilor de apă din aer și fracția molară a vaporilor de apă din aerul saturat, ambele fiind la aceeași temperatură și presiune.

În anexa 2, sunt prezentate rezultatele determinării incertitudinii de măsurare, în procesul cercetării rolului temperaturii în realizarea ETN al unității de măsură a umidității [26].





**Fig. 1.7. Prototipul etalonului de masă**

### **1.6 Evoluția Scărilor Internaționale de Temperatură**

O scară de temperatură poate fi considerată internațională doar dacă este adoptată de Conferința Generală de Măsuri și Greutăți, rezoluția căreia îi conferă statut legal în statele membre ale Convenției Metrului [7]. CM este un tratat diplomatic ce a apărut din necesitatea realizării uniformității măsurărilor, impusă de dezvoltarea comerțului internațional și a progresului tehnologic de la mijlocul secolului al XIX. La acea vreme, sistemul metric, creat în timpul revoluției franceze, a fost deja legalizat în multe țări europene, astfel că propunerea Conferinței geodezice internaționale din 1867, de realizare a unui sistem universal de măsuri și greutatea avea, desigur în vedere sistemul metric. Conferința a recomandat construcția unui nou metru prototip și crearea unei comisii internaționale. Astfel 1 septembrie 1869, a fost aprobată crearea a unei comisii științifice internaționale care să se ocupe cu pregătirile necesare pentru a pune bazele sistemului metric internațional. La 16 noiembrie 1869, guvernul francez a transmis invitații și altor state să facă parte din această comisie. Douăzeci și patru de țări au acceptat, constituind *Comisia internațională a metrului*. Comisia s-a întrunit pentru prima dată la Paris în august 1870. Ca urmare a fost primită decizia de a fabrica prototipuri ale metrului și kilogramului folosind ca referințe etaloanele originale din platină ale metrului și kilogramului, construite în 1799 și conservate la Arhivele Republicii din Paris. Conferința s-a finalizat cu semnarea Convenției Metrului, de către 17 state, la 20 mai 1875, la Paris și fabricarea noilor prototipuri internaționale (Figura 1.8), [13].



**Fig. 1.8. Prototipuri ale kilogramului și metrului**

Prin semnarea acestui tratat, statele membre s-au angajat să întemeieze la Paris, un Birou Internațional de Măsurii și Greutăți, unde să fie depozitate noile prototipuri internaționale ale metrului și kilogramului. Totodată, CM a aprobat înființarea Comitetului Internațional de Măsurii și Greutăți, format din 14 membri (mărit ulterior la 18), cu scopul de a administra BIPM și a elabora Recomandări pentru CGPM. Printre primele sarcini au fost:

- ◆ fabricarea unui set de 30 de prototipuri de lungime și de 40 de prototipuri de masă;
- ◆ alegerea a câte un prototip al metrului și al kilogramului drept prototipuri internaționale;
- ◆ distribuirea de prototipuri naționale statelor membre ale Convenției Metrului;
- ◆ compararea prototipurilor fabricate între ele. Anume această sarcină a implicat necesitatea de stabilire a unei *scări de temperatură* definite și reproductibile.

### **1.6.1 Scara Internațională de Temperatură din 1927**

Între 1888 și 1889, Callendar colaborează cu Griffiths la dezvoltarea termometrului cu rezistență din platină, presupunând că ar putea fi cea mai exactă metodă de măsurare a temperaturii într-un interval mare de temperaturi. Termometrele construite de Callendar și Griffiths sau dovedit a fi stabile până la 600 °C. Stabilind aceasta ei decid să folosească pentru etalonare un al treilea punct fix, la o temperatură mai ridicată, alături de punctul de topire a gheții și punctul de fierbere al apei. PF ales a fost cel de fierbere al sulfului, căruia i-au atribuit valoarea de 444,53 °C. Decizia CIPM de a adopta scara normală cu hidrogen îi determină pe Callendar și Griffiths să propună BIPM desfășurarea unei comparări între termometrele lor și termometrul cu gaz la volum constant al lui Chappuis. În urma acestei comparări, la punctul sulfului diferența a fost cu numai 0,17 °C mai mare față de rezultatul obținut anterior de Callendar și Griffiths [13], [29]. Doi ani mai târziu, Callendar propune o scară practică de temperatură bazată pe TRP, care să fie definită de comportarea unui grup de termometre fabricate din același lot de conductoare de platină, care urmau să fie etalonate la punctul gheții și la punctele de fierbere ale apei și sulfului. Domeniul de realizare a scării fiind în așa fel extins până la punctul aluminiului (căruia la acea etapă i-a fost atribuită valoarea de 645,5 °C). În 1923, s-a acceptat ca scara să fie definită prin intermediul [13]:

- *termometrului cu rezistență din platină*: între (-38,81) °C și  $PS_{Al}$  (la acea etapă 650 °C);

- *termocuplului Pt - 10%Rh/Pt*: în intervalul (650 ÷ 1100) °C;
- *pirometrului optic*: folosind ecuația lui Wien pentru extrapolare, peste punctul de solidificare al aurului (la acea etapă 1063 °C).

Dificultățile experimentale legate de realizarea în practică a scării termodinamice au condus la adoptarea în 1927 a unei scări practice denumită *Scara Internațională de Temperatură din 1927* (SIT-27), stabilindu-se că: *Scara Termodinamică Centigrad*, pe care temperatura punctului de topire a gheții și temperatura punctului de fierbere a apei, ambele la presiunea atmosferică normală, sunt numerotate cu 0° și respectiv 100°, este recunoscută ca scara fundamentală la care toate măsurările trebuie să fie raportate. SIT-27 a fost definită pe baza unui număr de PF, a căror poziție față de punctul gheții pe scara termodinamică, fusese determinată folosind termometrele cu gaz, și a unor mijloace de interpolare sau extrapolare etalonate la unul sau mai multe PF. În baza acestor măsurări au fost determinate constantele din relațiile de interpolare a temperaturii între PF. Echipamentele disponibile au condus la împărțirea SIT-27 în patru domenii de temperatură [1], după cum urmează:

- ◆ ***Domeniul cuprins între 0 °C și 660 °C*** - temperatura  $t$  era obținută cu ajutorul TRP:

$$R_t = R_0 \cdot (1 + A \cdot t + B \cdot t^2) \quad (1.23)$$

Constantele  $R_0$ ,  $A$  și  $B$  din această relație au fost determinate prin etalonarea la punctul de topire al gheții (0 °C) și la punctele de fierbere ale apei (100 °C) și sulfurului (444,6 °C). Calitatea platinei, din care au fost construite termometrele, trebuia să fie astfel încât raportul  $R_t / R_0$  să nu fie mai mic de 1,390 la  $t = 100$  °C și, respectiv de 2,645 la  $t = 444,6$  °C.

- ◆ ***Domeniul cuprins între (-190) °C și 0 °C*** - temperatura  $t$  era obținută cu ajutorul TRP:

$$R_t = R_0 \cdot [1 + A \cdot t + B \cdot t^2 + C \cdot (t - 100) \cdot t^3] \quad (1.24)$$

Constantele  $R_0$ ,  $A$  și  $B$  din această relație erau determinate ca în relația 1.23, iar  $C$ , prin etalonarea la punctul de fierbere al oxigenului (-182,97 °C). Un TRP utilizat sub 0 °C trebuia, suplimentar să satisfacă ca  $R_t / R_0$  să fie mai mic de 0,250 la  $t = (-183)$  °C,

- ◆ ***Domeniul cuprins între 660 °C și punctul aurului (1063 °C)*** - temperatura  $t$  era obținută pe baza t.t.e.m,  $e$ , a unui termocuplu etalon Pt-10%Rh/Pt, o joncțiune a căruia era menținută la 0 °C, iar cealaltă la temperatura  $t$  definită prin relația:

$$e = a + b \cdot t + c \cdot t^2 \quad (1.25)$$

Constantele  $a$ ,  $b$  și  $c$  au fost determinate prin etalonarea la punctul de solidificare al stibiului și la punctele de topire ale argintului (960,5 °C) și aurului (1063 °C).

- ◆ ***Domeniul temperaturilor situate deasupra punctului de topire al aurului*** - în care temperatura  $t$  era determinată pe baza raportului dintre intensitatea luminoasă,  $J_2$ , a

radiației vizibile monocromatice de lungime de undă,  $\lambda$ , emisă de un corp negru la temperatura,  $t_2$ , și intensitatea luminoasă,  $J_1$ , a radiației de aceeași lungime de undă, emisă de un corp negru la punctul aurului (constantei  $c_2$  i-a fost atribuit  $1,432 \cdot 10^2$  mK):

$$\log_e \cdot \frac{J_2}{J_1} = \frac{c_2}{\lambda} \cdot \left[ \frac{1}{1336} - \frac{1}{t + 273} \right] \quad (1.26)$$

Trebuie totuși de luat în considerație, că în SIT-27, poziția ultimei zecimale, date pentru fiecare dintre valorile numerice, are semnificație numai în ceea ce privește gradul de reproductibilitate al aceluși PF. Aceasta se explică prin faptul că, valorile acceptate pentru PF erau bazate la acea etapă, pe cele mai bune date obținute la măsurarea prin intermediul termometrului cu gaz. De exemplu punctului de fierbere al sulfului în SIT-27 i-a fost atribuită valoarea de 444,60 °C. Deși punctul sulfului era cunoscut cu o exactitate de  $\pm 0,1$  °C în scara termodinamică, el putea fi reprodus cu o exactitate mai bună de  $\pm 0,01$  °C atunci când se folosea un TRP. Prin urmare, valoarea PF, fiind definită în SIT-27 ca fiind egală cu 444,60 °C, astfel utilizatorii scării au putut beneficia de avantajele reproductibilității mai bune a TRP față de cea a termometrului cu gaz.

### 1.6.2 Scara Internațională de Temperatură din 1948

Fiind stabilit în SIT-27 că scara va fi revizuită pe măsură ce se vor dezvolta noi metode de măsurare mai exacte, în 1937, CIPM a constituit un comitet de termometrie și calorimetrie care să-l consilieze în problemele legate de termometria de precizie. Redenumit mai târziu în Comitetul Consultativ de Termometrie (CCT), el a propus CIPM revizuirea SIT-27, noua scară fiind adoptată de cea de-a 9-a CGPM sub denumirea *Scara Internațională de Temperatură din 1948 (SIT-48)*. Principalele modificări față de SIT-27 au fost:

- eliminarea extrapolării de la PF al oxigenului (-182, 97 °C) până la (-190) °C. Limita inferioară a TRP a devenit temperatura acestui PF;
- schimbarea conexiunii dintre domeniul TRP și cel al termocuplului de la 660 °C la 630,5 °C (punctul de solidificare al stibiului);
- a crescut gradul de puritate impus platinei folosite la producerea TRP;
- s-au înlocuit punctele de topire ale argintului și aurului cu punctele lor de solidificare;
- a crescut temperatura atribuită PF al argintului (de la 960,5 °C la 960,8 °C). Acest lucru s-a modificat nu pentru că s-ar fi considerat că această nouă valoare era mai apropiată de valoarea din scara termodinamică, ci pentru a se micșora discontinuitatea găsită la joncțiunea dintre domeniul TRP și domeniul termocuplului în SIT-27;

- în domeniul pirometrului optic, ecuația lui Wien a fost înlocuită cu ecuația lui Planck, iar valoarea atribuită celei de-a doua constante a radiației,  $c_2$ , a devenit  $1,438 \times 10^{-2}$  mK. Aceste modificări au afectat toate valorile temperaturii situate peste PF al aurului.

A fost adoptată și denumirea de *grad Celsius* în loc de *grad centigrad* pentru unitatea de temperatură. Această schimbare s-a făcut în intenția ca toate scările și unitățile de temperatură uzuale să fie denumite după numele creatorilor lor. Definiția unității de temperatură termodinamică nu a fost modificată. Mărimea gradului pe SIT-48 a continuat să fie definită pe baza unui interval de 100 de grade, cuprins între 0 °C și 100 °C, care erau denumite *puncte fixe fundamentale*. Celelalte patru PF erau denumite *puncte fixe primare*.

În 1954 se produce o modificare importantă în definiția unității de temperatură termodinamică. CCT propune ca unitatea temperaturii termodinamice să fie definită în funcție de intervalul dintre zero absolut și un singur punct fix. Aceasta era definiția despre care Kelvin spusese încă în 1854 că va trebui să fie adoptată în cele din urmă. Punctul fix ales a fost PTA, căruia i s-a atribuit o valoare definită exact, și anume: CGPM decide să definească scara termodinamică de temperatură cu ajutorul PTA ca PF fundamental, atribuindu-i temperatura de 273,16 grade Kelvin, exact. Doi ani mai târziu, CIPM decide să dea un nume sistemului format din unitățile de măsură fundamentale adoptate de CGPM. În rezoluția aprobată se face recomandarea ca sistemul să se numească Sistemul Internațional de Unități. Pentru a elimina confuziile între temperaturile din Scara Internațională de Temperatură și din SI, s-a propus ca numele scării de temperatură să fie schimbat din Internațională în Practică, ceea ce a fost adoptat în mai 1960, obținându-se Scara Internațională Practică de Temperatură.

Datorită redefinirii scării termodinamice pe baza unui singur punct fix, conceptul de interval fundamental de 100° a fost eliminat. Ca urmare, atributul *fundamental* pentru punctul gheții și pentru punctul de fierbere al apei a devenit inadecvat. O altă modificare a vizat modul de specificare a valorilor PF. Dacă în SIT-48, aceste valori erau date cu mai multe zecimale egale cu zero care indicau gradul lor de reproductibilitate, în noua versiune, PF erau considerate ca fiind *exacte prin definiție*, astfel că zerourile suplimentare au fost eliminate. În plus, PTA definit ca fiind egal cu 0,01 °C, a înlocuit punctul gheții, iar  $PS_{Zn}$ , definit ca fiind egal cu 419,505 °C, a devenit o alternativă al sulfului [30].

### **1.6.3 Scara Internațională Practică de Temperatură din 1968**

Prin aprobarea Scării Internaționale Practice de Temperatură din 1968 (SIPT-68), situația incomodă creată de schimbarea definiției unității temperaturii termodinamice a fost rezolvată, ambele unități cea termodinamică și cea practică, au fost definite ca fiind egale cu 1/273,16 din

temperatura termodinamică a PTA. Unitatea de măsură a fost denumită „Kelvin” în loc de „grad Kelvin” și simbolul „K” în loc de „°K”. Intervalul dintre punctele de solidificare și de fierbere ale apei a fost păstrat, mărimea lui urmând să fie decisă prin măsurarea temperaturii termodinamice a punctului de fierbere al apei. Adoptarea PTA ca unul dintre PF de definiție ale SIPT-68, a făcut ca acest PF să devină comun ambelor scări, atât în Scara Termodinamică cât și în SIPT. Din punct de vedere constructiv, SIPT-68 cuprindea 4 domenii:

- ◆ **13,81 K ... 273,15 K** (1) și **0 °C ... 630,74 °C** (2) - în aceste domenii, echipamentul de interpolare a rămas TRP, formulele de interpolare au devenit însă mai complexe.
- ◆ **630,74 °C ... 1064,43 °C** (3) - în continuare era utilizat termocuplul Pt-10%Rh/Pt, cu aceeași formulă de interpolare stabilită în 1927.
- ◆ **mai sus de 1064,43 °C** (4) - a fost definită pe baza rapoartelor  $T_x / T_{Au}$  măsurate cu ajutorul unui pirometru optic. Valoarea atribuită celei de a doua constante,  $c_2$ , a devenit  $1,4388 \cdot 10^{-2}$  mK. Această valoare a rămas neschimbată până astăzi.

În SIPT-68 au fost introduse 6 PF noi [30]:

- punctul triplu al hidrogenului (13,81 K);
- punctul de fierbere al hidrogenului la presiunea de 33 330,6 Pa (17,042 K);
- punctul de fierbere al hidrogenului la presiunea atmosferică normală (27,102 K);
- punctul triplu al oxigenului (54,361 K);
- punctul de solidificare al staniului (231,9681 °C), care a devenit o alternativă la 100 °C.

Punctul de fierbere al sulfului a fost înlocuit cu  $PS_{Zn}$  (419,58 °C). Au fost modificate, de asemenea, valorile  $PS_{Ag}$  (961,93 °C),  $PS_{Au}$  (1064,43 °C) și de fierbere al oxigenului (90,188 K).

O versiune îmbunătățită a SIPT-68 a fost adoptată în anul 1975 la cea de-a 15-a CGPM. Ca și în cazul revizuirii din 1960 a SIT-48, SIPT-68 nu a introdus schimbări numerice, ci numai modificări ale textului menite să clarifice și să simplifice utilizarea scării. În plus, a fost adăugat PT al argonului (83,798 K) ca o alternativă la punctul de fierbere al oxigenului. Completarea dată a fost o consecință a recunoașterii că punctele triple reprezintă puncte fixe mai bune decât punctele de fierbere, în principal datorită faptului că nu implică măsurări de presiune.

### 1.7 Scara Internațională de Temperatură din 1990

Cu toate că valorile de temperatură, definite în SIT-90, sunt doar o aproximație a temperaturii termodinamice, acestea pot fi evaluate mai ușor decât cele termodinamice. SIT-90 a intrat în vigoare la 1 ianuarie 1990. Adoptarea sa a supliniit SIPT-68, ediția sa revizuită din 1975 și Scala provizorie de la 0,5 K la 30 K (SIPT-76). Valorile de temperatură, definite în SIT-90, au fost revizuite pentru a fi mai aproape cu valorile termodinamice. În SIT-90 se definește unitatea

temperaturii termodinamice, *Kelvinul* și se precizează că SIT-90 folosește atât temperatura *Kelvin* ( $T_{90}$ ) cât și temperatura *Celsius* ( $t_{90}$ ) [7]. Relația dintre aceste două mărimi este identică cu cea dintre temperatura termodinamică  $T$  și temperatura Celsius  $t$ , și anume:

$$t_{90}/^{\circ}\text{C} = t_{90}/\text{K} - 273,15 \quad (1.27)$$

Temperatura Celsius a fost păstrată din considerente istorice și de deprindere. Unitatea mărimii fizice  $T_{90}$  este Kelvinul, simbol  $K$ , iar a  $t_{90}$  este gradul Celsius, simbol  $^{\circ}\text{C}$ , fiind aceleași unități ca și pentru temperatura termodinamică  $T$  și temperatura Celsius  $t$ . Prin definiție, gradul Celsius este egal în mărime cu Kelvinul. Ca și scările precedente, SIT-90 a fost concepută astfel încât, pe tot domeniul său și la orice temperatură, valorile numerice ale lui  $T_{90}$  să fie cât mai apropiate posibil de valorile numerice ale lui  $T$ . Deci SIT-90 este definită de două puncte: zero absolut ( $0\text{ K}$  sau  $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) și temperatura termodinamică a PTA, care se află la  $273,16\text{ K}$ .

SIT-90 se referă la temperaturile cuprinse între  $0,65\text{ K}$  și cea mai ridicată temperatură ce poate fi măsurată pe baza legii de radiație a lui Planck [7]. Echipamentele disponibile pentru interpolarea între valorile punctelor fixe au condus la împărțirea SIT-90 în patru domenii, în care  $T_{90}$  poate fi definită folosind:

- ◆ relațiile dintre presiunea vaporilor saturați și temperatura  $^3\text{He}$  și  $^4\text{He}$ ;
- ◆ termometrul cu heliu gazos;
- ◆ termometrul cu rezistență din platină etalon;
- ◆ legea lui Planck.

Unul dintre principiile care a stat la baza SIT-90 a fost că trebuie să i se ofere utilizatorului cât mai multe opțiuni pentru realizarea scării, fără afectarea exactității și reproductibilității măsurărilor. De aceea la unele domenii de temperatură sunt două sau mai multe sub-domenii, în fiecare dintre ele existând o definiție a  $T_{90}$ . Mai multe dintre domeniile și sub-domeniile de temperatură se suprapun și, în intervalele de suprapunere, coexistă definiții distincte. Aceste definiții sunt echivalente și niciuna nu este preponderentă. În toate aceste sub-domenii, cu excepția unuia,  $T_{90}$  este definită independent de punctele de etalonare din afara domeniului. Un SPRT poate fi etalonat pe tot intervalul de temperaturi cuprins între  $13,8033\text{ K}$  și  $273,16\text{ K}$ . În acest caz trebuie să se folosească toate cele opt puncte de etalonare. Pentru o etalonare într-un sub-domeniu de temperaturi joase, de exemplu între  $\text{PT}_{\text{Ar}}$  și PTA, sunt necesare doar cele trei puncte de etalonare din acest domeniu și anume,  $\text{PT}_{\text{Ar}}$ ,  $\text{PT}_{\text{Hg}}$  și PTA. În mod similar, în domeniul temperaturilor mai sus de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , un termometru poate fi etalonat doar într-un sub-domeniu al acestuia. Domeniile de temperatură ale SIT-90 și definiția  $T_{90}$  lor sunt [7], [28]:

- **De la 0,65 K până la 5,0 K.** Măsurarea presiunii de vapori a heliului furnizează un termometru comod, sensibil și bine reproductibil. Punctele de fierbere la presiune normală ale celor doi izotopi ai heliului,  $^3\text{He}$  și  $^4\text{He}$ , au temperaturile de 3,2 K și respectiv 4,2 K.  $^3\text{He}$  poate fi folosit între 0,65 K și 3,2 K, iar  $^4\text{He}$  între 1,1 K și 5 K. Relațiile dintre temperatura  $T_{90}$  și presiunea vaporilor saturați ai  $^3\text{He}$  și  $^4\text{He}$  este:

$$T_{90}/K = A_0 + \sum_{j=1}^9 A_j \cdot \left[ \ln\left(\frac{p}{Pa}\right) - \frac{B}{C} \right]^j \quad (1.28)$$

Valorile constantelor  $A_0$ ,  $B$  și  $C$  sunt prezentate în Anexa 3.

- **De la 3,0 K până la punctul triplu al neonului (24,556 1 K).** În acest domeniu, temperatura este definită prin intermediul termometrului cu gaz la volum constant, etalonat la trei temperaturi: PT al neonului (24,5561 K), PT al hidrogenului în echilibru (13,8033 K), precum și o temperatură cuprinsă între 3,0 K și 5,0 K, care se determină cu un termometru cu presiune de vapori saturați de  $^3\text{He}$  sau  $^4\text{He}$ .
- **De la 4,2 K la PT al neonului.** În acest sub-domeniu, temperatura este definită prin relația:

$$T_{90} = a + bp + cp^2 \quad (1.29)$$

unde:  $p$  - presiunea din termometru;  $a$ ,  $b$  și  $c$  - se obțin prin măsurări realizate la trei PF.

- **De la 3,0 K la PT al neonului.** Pentru termometrele cu  $^4\text{He}$  sau  $^3\text{He}$  ca gaz termometric utilizate sub 4,2 K, non-idealitatea gazului devine importantă, temperatura fiind definită cu:

$$T_{90} = \frac{a + bp + cp^2}{1 + B_x(T_{90})N/V} \quad (1.30)$$

unde:  $N$  - este cantitatea de gaz conținută în rezervorul termometrului de volum  $V$ ;

$B_x(T_{90})$  - unde  $x$  este egal cu 3 sau cu 4, în funcție de izotopul folosit.

- **De la (13,803 3 K) la punctul de solidificare al argintului (961,78 °C).** Domeniul de măsurare este cel cu SPRT, implementat și în cadrul etalonului descris în această lucrare. Conform SIT-90 (Anexa 4) acest domeniu este împărțit în două sub-domenii principale: 13,803 3 K ... 273,16 K și 0 °C ... 961,78 °C. SIT-90 utilizează raportul dintre rezistența SPRT la temperatura  $T_{90}$  și rezistența în PTA:

$$W(T_{90}) = \frac{R(T_{90})}{R_{PTA}} \quad (1.31)$$

Această definiție a raportului  $W(T_{90})$  diferă de definițiile specificate în scările anterioare (în care  $W(T)$  era exprimat în funcție de rezistența la temperatura de topire a gheții) și este reprezentată de două funcții polinomiale dependente de temperatură,  $W_r(T_{90})$ , numite *funcții de referință* [7]. Spre deosebire de funcția din SIPT-68, aceste funcții descriu comportarea unor



termometre reale, care au fost selectate astfel încât să fie reprezentative pentru cele mai bune SPRT-uri precum și să aibă caracteristici similare la 273,16 K. Funcțiile de referință sunt:

- serii de puteri cu 13 termeni, pentru domeniul cuprins între 13,8033 K și 273,16 K,
- serii de puteri cu 10 termeni, pentru domeniul cuprins între 273,16 K și 961,78 °C.

Etalonarea SPRT impune utilizarea unor *funcții abatere*, care descriu diferența dintre comportarea lor și cea a termometrelor, exprimate prin funcția de referință. În mod evident, cu cât aceste diferențe sunt fi mai mici, cu atât probabilitatea producerii de ne-unicități și de neomogenități va fi mai redusă. Expresiile funcțiilor abatere sunt pur empirice și au fost stabilite prin aproximări succesive. Coeficienții lor se determină din abaterea  $W(T_{90}) - W_r(T_{90})$ , măsurată la punctele din sub-domeniul de temperatură în care se efectuează etalonarea. Cu cât sub-domeniul este mai mic, cu atât numărul PF necesare este mai redus. Cerințele fizice pentru SPRT-urile care sunt utilizate la temperaturi înalte și la temperaturi joase sunt diferite, astfel că nu este posibil să se utilizeze un singur termometru pentru tot domeniul.

- **Mai sus de 961,78 °C.** Pentru valori mai înalte de  $PS_{Ag}$ , temperatura este definită prin legea lui Planck, conform relației:

$$\frac{L_\lambda(T_{90})}{L_\lambda(T_{90}(X))} = \frac{\exp(c_2[\lambda T_{90}(X)]^{-1}) - 1}{\exp(c_2[\lambda T_{90}]^{-1}) - 1} \quad (1.32)$$

unde:  $T_{90}(X)$  - temperatura  $PS_{Ag}$ ,  $PS_{Au}$  sau  $PS_{Cu}$ ;

$L_\lambda[T_{90}]$  și  $L_\lambda[T_{90}(X)]$  - densitățile spectrale ale luminanței energetice a corpului negru la lungimea de undă (în vid)  $\lambda$ , la  $T_{90}$  și, respectiv  $T_{90}(X)$ ;  $c_2 = 0,014\ 388$  m K.

Decizia de a lăsa utilizatorului libertatea să folosească oricare dintre cele trei PF de referință,  $PS_{Ag}$ ,  $PS_{Au}$  sau  $PS_{Cu}$ , determină în mod evident o ne-omogenitate de  $\pm 0,02$  K între valorile  $T_{90}$  obținute cu puncte de solidificare diferite. Totuși aceasta va conduce la o incertitudine ne semnificativă la 3 000 K. [50] În Anexa 5 prezentate punctele fixe ale SIT-90, valorile de temperatură pe care le reproduc, precum și tipurile de termometre de interpolare stabilite. De asemenea este grafic ilustrat intervalul de realizare a temperaturii la etalonul național ETN 02-12.

### 1.8 Realizarea scării de temperatură SIT-90 în Republica Moldova

Etaloanele naționale a unității de temperatură trebuie să poată reproduce experimental valoarea temperaturii, care să fie comparabilă cu stabilitatea intrinsecă a traductorului de temperatură și a echipamentelor asociate acestuia. Totodată etalonul trebuie să poată fi realizat relativ simplu, în așa fel încât să poată fi ușor pus în funcțiune. Echipamentele care satisfac aceste condiții sunt PF care sunt ușor reproductibile în orice loc. PF care sunt folosite pentru

realizarea SIT-90, utilizate în componența etalonului din această lucrare, sunt prezentate în Tabelul 1.3.

**Tabelul 1.3. Punctele fixe componente a etalonului național ETN 02-12**

Temperatura		Substanță		Tip
$T_{90}/K$	$t_{90}/^{\circ}C$	Simbol	Compoziție izotopică	
234,3156	-38,8344	Hg	Mercur	triplu
273,16	0,01	H <sub>2</sub> O	Apă	triplu
302,9146	29,7646	Ga	Galiu	topire
429,7485	156,5985	In	Indiu	solidificare
505,078	231,928	Sn	Staniu	solidificare
692,677	419,527	Zn	Zinc	solidificare
933,473	660,323	Al	Aluminiu	solidificare
1234,93	961,78	Ag	Argint	solidificare

Pentru a fi asigurată uniformitatea măsurărilor, este necesar ca trasabilitatea metrologică a unității de temperatură să fie realizată printr-un lanț neîntrerupt de măsurări. Pentru aceasta a fost aprobată, la nivel național schema de trasabilitate a unității de temperatură (Anexa 6) [37].

Din punct de vedere practic, un PF este materializarea echilibrului termodinamic a două sau trei faze, ale unei și aceiași substanțe pure, și poate fi considerat un *etalon intrinsec*, alături de efectele Hall și Josephson. Conform VIM [17], *etalonul intrinsec* este bazat pe o proprietate intrinsecă și reproductibilă a unui fenomen sau a unei substanțe. Valoarea etalonului intrinsec este atribuită prin consens și nu este nevoie să fie stabilită în raport cu alt etalon de același tip. Incertitudinea sa de măsurare este determinată luând în considerare două componente, una asociată valorii de consens și cealaltă asociată construcției. Adjectivul ”intrinsec” nu înseamnă că etalonul poate fi implementat și utilizat fără precauții speciale sau că este protejat împotriva unor influențe interne și externe [17]. Deci PF de temperatură pot fi considerate etaloane intrinseci deoarece reprezintă materializări a unei proprietăți fizice. Această proprietate este temperatura coexistenței în echilibru termodinamic a fazelor sistemului. Valoarea ei este determinată de natura chimică a componentelor care formează sistemul. Temperaturile tranzițiilor de fază pot fi tratate drept constante ale naturii, pentru substanțele ideal pure. Totuși cunoaștem că substanțe ideal pure nu există. De aceea realizările materiale ale principiilor intrinseci se abat de la idealitate, chiar dacă sunt confecționate din substanțe de cea mai înaltă puritate care se poate obține. De exemplu, metalele folosite în celule PF, din componența etalonului creat, au o puritate de 99,9999 % și un conținut de impurități de circa 1 ppm. Chiar și la acest nivel de puritate, metalele pot fi considerate ca aliaje, deși extrem de diluate. Pe lângă aceasta, în timpul confecționării celulelor sau în timpul utilizării lor, există riscul ca metalele să

fie contaminate. De aceea, în timp ce substanțele ideal pure au temperaturi unice de solidificare, tranzițiile solid/lichid sau lichid/solid ale aliajelor au loc într-un interval de temperatură. Această abatere față de cea a substanței pure, trebuie să fie inclusă în incertitudinea de măsurare. Sunt și alți factori care influențează realizările practice ale PF, cum ar fi de exemplu presiunea din celule, presiunea hidrostatică (a coloanei de substanță în stare lichidă), echilibrul termodinamic a MM, temperatura echilibrului de fază, etc. Prezența impurităților afectează în cel mai tare temperatura PF, iar o analiză a efectelor impurităților, asupra temperaturii PF, reprezintă un interes aparte în confecționarea etaloanelor. În anexa 7 este prezentat un studiu în care au fost cercetate influențele impurităților asupra interfeței solid/lichid.

### 1.9 Concluzii la capitolul 1

Conceptul de temperatură a avut o evoluție destul de interesantă, ce a început practic odată cu apariția civilizațiilor. Deși în acest capitol este studiată practica obținută pe continentul european, din care civilizație face parte și Republica Moldova, totuși se poate cu siguranță de afirmat că și în alte civilizații au existat cunoștințe despre temperatură. Experiențele obținute de diverși savanți, au contribuit la dezvoltarea teoriilor contemporane ce au stat la baza creării scărilor de temperatură existente și utilizate în prezent. Stadiul existent în domeniul realizării și măsurării temperaturii este unul destul de important, fiind realizată redefinirea unității SI, conform constantelor fizice fundamentale, lucru ce a fost posibil datorită descoperitor din domeniu și dezvoltării tehnicilor de măsurare. Evoluția unităților SI, inclusiv și a unității de temperatură, *Kelvin*, bazate pe constantele fizice fundamentale, va întări siguranța că rezultatele obținute asupra unor cercetări comune, din diferite domenii, bazate pe aceleași unități, nu au divergențe între ele și respectiv va crește credibilitatea cercetărilor realizate.

Realizarea unității de temperatură în Republica Moldova, prin intermediul etalonului creat, se efectuează în conformitate cu SIT-90. Redefinirea Kelvinului se răsfrânge și asupra etalonului descris în această lucrare. Luând în considerație conceptele puse la baza redefinirii unității, consecințele asupra realizării în practică a unității sunt totuși reduse, datorită următoarelor aspecte:

- ◆ Intervalul de temperaturi de la (-40) °C până la 961 °C, va continua să fie realizat cu ajutorul SPRT, etalonate în PF de definiție a SIT-90;
- ◆ Valorile temperaturii punctelor fixe, în acest interval, rămân aceleași;
- ◆ Incertitudinea de măsurare va depinde de realizarea în practică a PF.

Realizarea SIT-90, cu ajutorul etalonului prezentat în această lucrare, a constituit un pas important în dezvoltarea metrologiei în țară și alinierea la practicile internaționale.

## 2 CONSTRUCȚIA ȘI PRINCIPIUL DE FUNCȚIONARE A ETN 02-12

În acest capitol este descrisă construcția sub-ansamblurilor etalonului precum și procedurile experimentale de realizare a temperaturii punctelor fixe ale mercurului, apei, galiului, indiului, staniului, zincului, aluminiului și argintului. Acest capitol detaliază caracteristicile tehnice și metrologice a echipamentelor utilizate precum și descrie tehnicile constructive ale componentelor punctelor fixe. La finalul capitolului este prezentat una dintre cercetările realizate asupra componentelor etalonului, și anume studiul de determinare a reproductibilității instalației de realizare a punctului de solidificare a aluminiului.

### 2.1 Construcția etalonului de temperatură ETN 02-12

Crearea etalonului național ETN 02-12 (Figura 2.1) a fost posibilă datorită aprobării HG nr. 1169 din 29.09.2003 *Programul de dezvoltare a Sistemului National de Etaloane pe anii 2003-2008* [8], ca urmare a analizei necesităților de precizie a Republicii Moldova. ETN 02-12 realizează unitatea de temperatură, conform SIT-90, în intervalul de temperaturi de la (-38,8344) °C până la 961,78 °C [37]. Capabilitățile de măsurare a etalonului sunt mai largi, fiind între (-80) °C și 1200 °C, însă la unele valori, unitatea de temperatură, este preluată de la etaloane naționale din alte state, fiind apoi diseminată prin metoda comparării directe, utilizând echipamente din componența etalonului. În această lucrare ne vom referi doar la partea în care ETN 02-12 are capabilitatea de realizare (reproducere) a unității de temperatură prin metoda punctelor fixe.



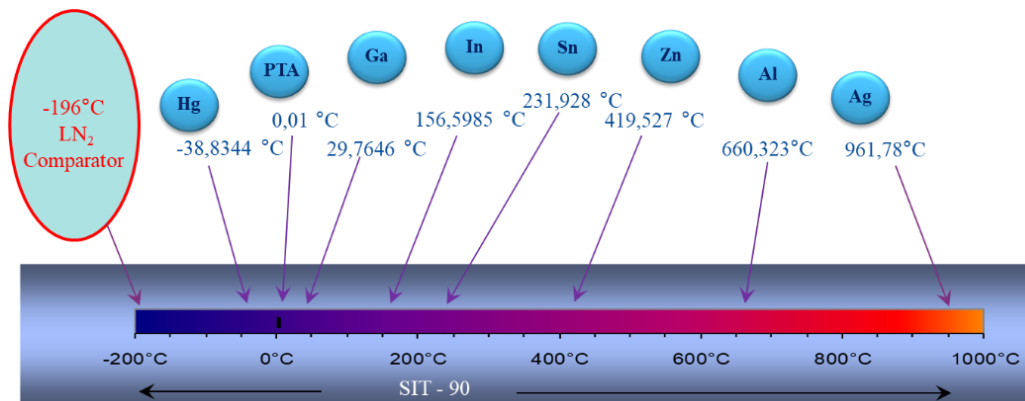
**Fig. 2.1. Vedere generală a instalațiilor PF din cadrul etalonului național**

După cum cunoaștem, etaloanele primare ale unităților SI, reprezintă materializarea fizică a definiției acestei unități, determinată în baza unor metode de măsurare primare sau realizate ca obiecte fizice. Aceleași principii sunt valabile și pentru etalonul primar al temperaturii ce reprezintă realizarea *Kelvinului*, inclusiv prin echipamente, pentru măsurarea absolută a temperaturii termodinamice. Începând cu 2019 *Kelvinul* este definit prin fixarea valorii numerice

constantei lui *Boltzmann* [16], [25], în care echipamentele de măsurare directă a temperaturii termodinamice sunt destul de complexe, iar reproducerea unității de temperatură, necesită timp îndelungat și costuri financiare enorme, pe care și le pot permite foarte puține state. Totuși pentru îndeplinirea majorității scopurilor, ușurința măsurării și reproductibilitatea unității sunt mai importante decât ”exactitatea absolută”, fiind suficiente îndeplinirea unor condiții cum ar fi:

- ◆ să fie precise și ușor reproductibile;
- ◆ să poată fi realizate în mod independent oriunde, utilizând resurse și timp rezonabile;
- ◆ valorile temperaturii reproduse să fie cât mai apropiate de temperatura termodinamică.

Etalonul național al unității de temperatură ETN 02-12 creat, este realizarea practică a sacrării naționale de temperatură, fiind în conformitate cu SIT-90 (Figura 2.2). Valorile PF și expresiile funcțiilor de interpolare, dintre diferite PF, au fost stabilite pe baza măsurărilor directe ale temperaturii termodinamice. Valorile PF sunt valori exacte prin definiție [7], [30], fără a fi luate în considerație incertitudinile de măsurare, precum și fără a fi raportate la valorile echipamentelor folosite pentru determinarea temperaturii termodinamice. Prin urmare valorile stabilite în SIT-90 sunt independente de orice alt etalon al unei mărimi de aceeași natură. Aceasta permite să afirmăm că și ETN 02-12, corespunde definiției de etalon primar.



**Fig. 2.2. Punctele fixe de definiție ale SIT-90 din componența etalonului**

Din punct de vedere constructiv ETN 02-12 este un ansamblu format din:

- ◆ **puncte fixe de temperatură:** două PT, un punct de topire (PT<sub>Ga</sub>) și cinci PS;
- ◆ **echipamente de interpolare:** SPRT-uri, etalonate în aceste PF;
- ◆ **ecuații de interpolare:** ai căror coeficienți sunt determinați pe baza măsurărilor în PF;
- ◆ **echipamente electrice:** rezistoare de valoare unică și punți electrice, utilizate pentru citirea datelor și asigurarea procesului de măsurare;
- ◆ **echipamente suplimentare:** cuptoare electrice, incinte termostatate, SOFT, etc.

Constructiv în componența etalonului sunt douăsprezece PF (Tabelul 2.1), ce permit reproducerea unității, cu o exactitate de la 0,1 mK (PTA) până la 3,0 mK (PS<sub>Ag</sub>).

**Tabelul 2.1. Punctele fixe din componența etalonului național**

Nr. Ord.	Model	Numărul	Producător	Valoarea nominală a temperaturii		Compoziție izotopică naturală	Tipul PF
				T <sub>90</sub> /K	t <sub>90</sub> /°C		
1	5900E	000053	Fluke	234,3156	-38,8344	Hg	triplu
2	D-Q 5901 5901 C-G 5901 C-G TTB	D-Q1040 C-G2061 C-G2062 0/28 și 0/30	Hart Scientific Hart Scientific Hart Scientific VNIIM	273,16	0,01	H <sub>2</sub> O	triplu
3	5943	Ga-43087	Hart Scientific	302,9146	29,7646	Ga	topire
4	5904	In-04034	Hart Scientific	429,7485	156,5985	In	solidificare
5	5905	Sn-05071	Hart Scientific	505,078	231,928	Sn	solidificare
6	5906	Zn-06074	Hart Scientific	692,677	419,527	Zn	solidificare
7	17672	Al 330	Isotech	933,473	660,323	Al	solidificare
8	17673	Ag 154	Isotech	1234,93	961,78	Ag	solidificare

Pentru preluarea unității de măsură de la etaloanele naționale ale altor state, precum și pentru diseminarea ei pe teritoriul țării, ETN 02-12 este dotat cu un set de SPRT-uri (Figura 2.3) și TC, ce permit preluarea, conservarea și transmiterea unității de la (-80) °C până la 1200 °C.



a) SPRT pentru temperaturii medii



b) SPRT pentru temperaturi înalte



**Fig. 2.3. SPRT din componența etalonului**



Imersarea se face în instalații de PF și incinte termostatare (Tabelul 2.2) ce au caracteristicile metrologice capabile să îndeplinească cerințele stabilite, și care de asemenea au fost studiate.

**Tabelul 2.2. Caracteristici tehnice și metrologice ale instalațiilor PF**

Caracteristica	PTA	Hg	Ga	In, Sn, Zn	Al	Ag
Model	7312	7381	9230	9114	17703	17702S
Numărul	A57109	A89194	B26106	A8B168	361582/2	361582/1
Producător	Fluke	Fluke	Fluke	Fluke	Isotech	Isotech
Interval, °C	$(-5) \div 110$	$(-80) \div 110$	$15 \div 35$	$100 \div 680$	$50 \div 700$	$500 \div 1100$
Stabilitate, °C	0,001	0,006	0,05	0,03	0,03	0,03
Uniformitate, °C	0,003	0,007	0,03	0,05	0,01	0,01
Rezoluție, °C	0,01	0,01	0,01	0,01	0,1	0,1
Durata platoului	4 săptămâni	8 ore	5 zile	9 ore	8 ore	8 ore

PTA poate fi realizată atât în vasul Dewar, cât și în incinta model 7312 (Figura 2.4, a), care spre deosebire de vasul Dewar, are posibilitatea imersării concomitente a două celule PTA. Aceasta permite efectuarea inclusiv a comparațiilor între celulele ETN 02-12 și determinarea valorii de referință a temperaturii reproduse (fiind media celor cinci celule PTA și raportarea acestei medii la valoarea deviației obținute în cadrul comparației internaționale).



a) Instalații pentru PTA b) Instalație pentru PT<sub>Hg</sub> c) Instalație pentru PT<sub>Ga</sub>

**Fig. 2.4. Incinte pentru PF model 7312, 9114 și vasul Dewar**

Instalația pentru reproducerea temperaturii de topire a Ga, permite realizare atât în regim manual cât și în regim automatizat (Figura 2.4, c). Materializarea PS a metalelor este realizată în instalații (Figura 2.5) cu trei zone (In, Sn, Zn și Al) și tip "heat pipe" [43]. Instalația PS<sub>Ag</sub> este

dotată și cu un cuptor încorporat, de aliniere a temperaturii și recoacere a SPRT. Acest lucru permite menținerea SPRT sau a TC la temperaturi apropiate punctului de solidificare.



a) Instalație pentru  $PS_{In}$ ,  $PS_{Sn}$  și  $PS_{Zn}$  b) Instalație pentru  $PS_{Al}$  c) Instalație pentru  $PS_{Ag}$

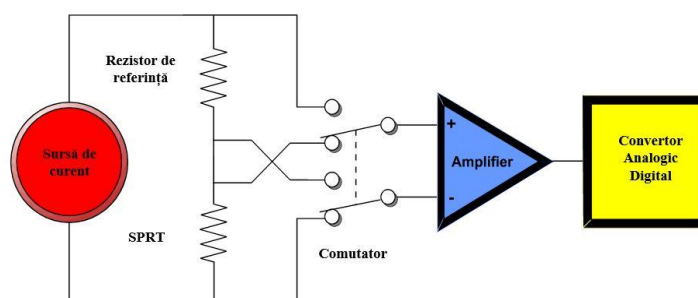
**Fig. 2.5. Instalații pentru solidificarea metalelor**

Valorile unității de temperatură, reproduse cu ajutorul PF și măsurate cu SPRT și TC, sunt citite prin intermediul termometrelor digitale și a punților în curent continuu (Figura 2.6), care sunt dotate cu aplicații specializate, pentru înregistrarea și prelucrarea datelor [31].



**Fig. 2.6. Punte model microK 125**

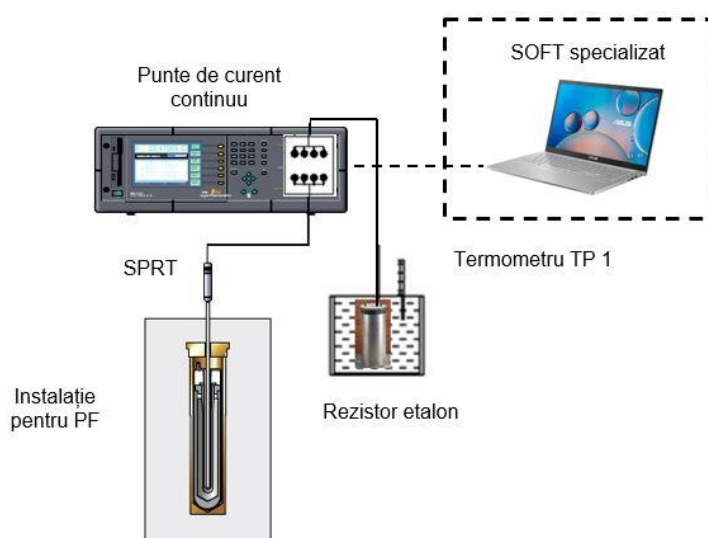
Schema electrică și principiul de funcționare a punții este prezentată în Figura 2.7 [31].



**Fig. 2.7. Schema electrică principală a punții în c.c.**



Realizarea temperaturii în PF, implică necesitatea atingerii stării de echilibru a fazelor unei substanțe pure aflată în echilibru termic, și apoi măsurarea proprietății sale termometrice. Prin observarea evoluției în timp, tranziția de fază este localizată iar temperatura corespunzătoare PF, este asociată cu rezistența electrică măsurată în timpul palierului de topire sau solidificare. Sistemul de măsurare, dezvoltat și utilizat este prezentat în Figura 2.8. SPRT se plasează vertical în instalațiile pentru materializarea PF. PM măsoară raportul dintre rezistența electrică a SPRT și rezistența electrică a unui rezistor de referință ( $R_s$ ), menținut într-un termostat cu temperatură constantă (de obicei  $23 \pm 1$  °C). Valorile  $R_s$  sunt corectate în funcție de temperatura din termostat.



**Fig. 2.8. Schema de măsurare a temperaturii cu ETN 02-12**

Pe baza măsurărilor efectuate în PF, folosind ecuațiile de interpolare specificate în SIT-90, se calculează caracteristica de gradare a SPRT, stabilindu-se astfel scara de temperatură. La etalonul modernizat (ETN 02-12), au fost realizate mai multe îmbunătățiri, comparativ cu etalonul anterior (ETN 02-07), atât de ordin tehnic, ce au dus la lărgirea intervalului de măsurare, cât și de ordin metrologic, ceea ce a permis îmbunătățirea procesului de măsurare și minimizare a incertitudinilor de diseminare a unității de temperatură. Ultimele îmbunătățiri o reprezintă cercetarea și includerea în componenta etalonului a instalațiilor  $PT_{Hg}$ ,  $PS_{Al}$  și  $PS_{Ag}$ .

## 2.2 Stabilirea echilibrului dintre fazele punctelor fixe ale etalonului

Conform principiului al doilea al termodinamicii [13], fiecare sistem poate fi într-o stare de echilibru stabil sau instabil. Sistemul *omogen* reprezintă un sistem în care nu există interfețe care separă părțile lui macroscopice una de cealaltă. Drept exemple de sisteme omogene sunt pot servi amestecurile de gaze, soluțiile solid/lichid sau oricare dintre stările de agregare ale unei

substanțe (solidă, lichidă sau gazoasă). Sistemul *eterogen* reprezintă un sistem compus din câteva corpuri omogene din punct de vedere fizic, care diferă între ele și sunt denumite *faze*. Astfel de sisteme pot reprezenta stări de agregare diferite ale uneia și aceleiași substanțe (de ex. sistemele apă/gheață sau vapori/apă). Fiecare fază componentă a unui sistem eterogen este o parte omogenă a sistemului, fiind delimitată prin suprafețe de separare numite *interfețe*. Dacă acest sistem nu este în echilibru, atunci componentele sale pot să sufere o transformare, numită *tranziție de fază* (de exemplu întoarcerea din starea lichidă în starea solidă sau gazoasă a PTA). Există trei stări de agregare: solidă, lichidă și gazoasă și poate exista un mare număr de faze (de aceea ele nu trebuie confundate). Pot fi evidențiate două tipuri de transformări de fază.

- **Transformările de fază de speța întâi** - sunt însoțite de absorbția sau eliberarea căldurii latente a tranziției de fază și includ solidificarea, fierberea, sublimarea.
- **Transformările de fază de speța a doua** - de regulă nu sunt însoțite de absorbție sau eliberare de căldură și includ transformarea metalelor în supraconductori la temperaturi joase, transformarea corpurilor feromagnetice la punctul Curie, dincolo de care ele își pierd proprietățile feromagnetice, etc.

La etalonul creat putem vorbi despre tranziții de fază de speța întâi ce au sisteme formate dintr-un singur component care există simultan în diferite faze, numite și *echilibrul fazelor*, adică coexistența în echilibru a fazelor unei substanțe ce se pot transforma una în cealaltă. Echilibrul total între cele două faze este obținut atunci când sunt realizate echilibrele termic, mecanic și chimic, ale celor două faze:

$$T_1 = T_2; \quad p_1 = p_2; \quad \mu_1 = \mu_2 \quad (2.1)$$

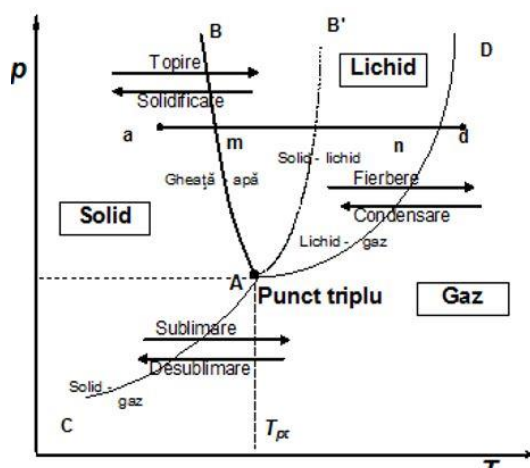
Dat fiind faptul că, pentru substanțe pure, potențialul chimic este egal cu entalpia liberă a unității de masă [13], ecuația 2.1 poate fi scrisă sub forma:

$$T_1 = T_2; \quad p_1 = p_2; \quad h_1(\rho, T) = h_2(\rho, T) \quad (2.2)$$

Două faze pot fi în echilibru una cu cealaltă nu la orice valori ale lui  $p$  și  $T$ , ci numai la temperaturi și presiuni definite, mărimea unuia dintre parametri determinând valoarea celuilalt. Există o temperatură caracteristică unei presiuni date, temperatură ce se menține atâta timp cât cele două faze coexistă și presiunea este constantă. Trecerea substanței din fază solidă în fază lichidă reprezintă topirea substanței PF, cea din faza solidă în faza gazoasă sublimarea substanței PF, iar cea din faza lichidă în faza gazoasă vaporizarea substanței PF. Procesele inverse sunt denumite solidificare, desublimare și condensare.

Diagrama de fază reprezintă forma grafică a dependențelor  $p = p(T)$ , în care stările fazelor pot exista în echilibru. Diagrama de fază a unei substanțe chimic pure (Figura 2.9) [13], este compusă din curba AC, ce corespunde stării de echilibru între fazele solidă / vapori,

curba  $AB$  reprezintă starea de echilibru între fazelor lichidă / solidă, iar curba  $AD$ , reprezintă starea de echilibru între fazele lichidă / gazoasă. Dependența dintre presiune și temperatură, atunci când există o tranziție din faza lichidă în solidă, adică  $p = f(T_s)$ , este reprezentată prin curba  $AB$ . Dacă la o presiune constantă, căldura părăsește lichidul, atunci la o anumită temperatură, lichidul trece în stare solidă. Această temperatură este numită *punct de solidificare*, în cursul căruia substanța există în ambele faze, atât solidă cât și lichidă.



**Fig. 2.9. Diagrama de fază pentru o substanță pură**

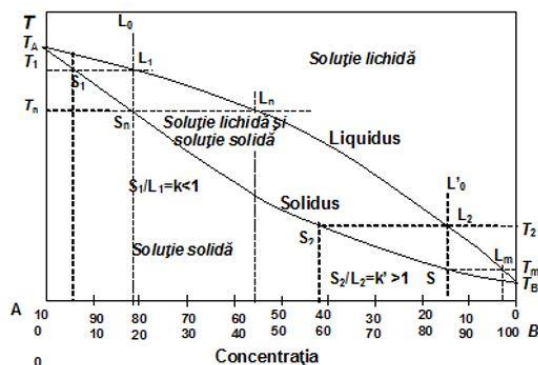
Curba  $AB$  este caracteristică și apei, iar temperatura de solidificare scade atunci când presiunea crește și prin urmare curba  $AB$  este înclinată spre stânga. La un amestec pregătit corespunzător din gheață și apă pură, temperatura rămâne la constantă atât timp cât presiunea normală este 101325 Pa. Dacă vidăm containerul pentru a micșora presiunea, temperatura de echilibru nu va mai fi egală cu  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , iar dacă aerul este eliminat complet astfel încât deasupra fazelor solidă și lichidă să nu existe decât vapori de apă (cea de-a treia fază a apei), sistemul ajunge în starea de echilibru între cele trei faze, adică *punctul triplu al apei*. Deci pentru substanțele pure, temperatura tranziției din faza lichidă în cea solidă crește cu creșterea presiunii și, pe diagrama de fază, curba dependenței dintre presiune și temperatură este înclinată spre dreapta (curba  $AB'$ ).  $AC$  reprezintă dependența dintre presiune și temperatură în procesul tranziției de fază a unei substanțe din starea solidă în cea de vapori,  $p = f(T_{subl})$ . Punctele aflate pe curba  $AC$  corespund unui sistem de două faze, solidă și gazoasă. Curba  $AD$  reprezintă dependența dintre presiune și temperatură în procesul unei tranziții din faza lichidă în faza gazoasă,  $p = f(T_f)$ . Căldura absorbită este denumită *căldură latentă de fierbere* și pentru o presiune dată, tranziția are loc la temperatura denumită *punct de fierbere*,  $T_f$ . Punctele aflate pe curba  $AC$  corespund unui sistem de două faze, lichidă și gazoasă. În procesul izobar  $a - d$  (Figura 2.9), încălzirea unui corp solid este reprezentată prin linia dreaptă  $a - m$ . În punctul  $m$  se produce topirea solidului. Încălzirea lichidului este reprezentată prin linia  $m - n$ , în extremitatea căruia se

produce fierberea lichidului (punctul  $n$ ). Încălzirea vaporilor rezultați este reprezentată prin linia  $n - d$ . Astfel, procesele de încălzire  $a - m$ ,  $m - n$  și  $n - d$  ce se produc în sistemul compus dintr-o singură fază și procesele de topire (punctul  $m$ ) și de fierbere (punctul  $n$ ) sunt realizate în sistemul compus din două faze. Curbele de echilibru între faze împart planul diagramei  $p - T$  în regiuni ale fazelor solidă, lichidă și gazoasă, în care substanța este într-o singură fază. La punctul de intersecție a celor trei curbe (punctul  $A$ ) pot exista în echilibru toate cele trei faze, solidă, lichidă și gazoasă. Starea în care cele trei faze coexistă în echilibru se numește *punct triplu* al substanței, iar presiunea și temperatura lui pot fi determinate analitic din condițiile de echilibru pentru cele trei faze:

$$T_1 = T_2 = T_3; \quad p_1 = p_2 = p_3; \quad h_1(\rho, T) = h_2(\rho, T) = h_3(\rho, T) \quad (2.3)$$

Procesele de topire și solidificare nu sunt specifice numai punctelor de solidificare/topire, dar stau și la baza realizării punctelor triple. Atingerea stării de echilibru între fazele unei substanțe este posibilă fie prin topirea fazei solide, fie prin solidificarea fazei lichide a PF, în prezența vaporilor săi. În principiu pentru o presiune dată, topirea și solidificarea unui metal pur are loc la o temperatură unică și implică absorbția sau eliberarea căldurii latente de topire. Prezența unei mici cantități de impurități va schimba temperatura la care metalul se topește sau se solidifică și va face ca topirea sau solidificarea să se producă într-un interval de temperatură.

Un alt proces care este important în studierea a PF, o reprezintă diagrama de fază, care fiind o reprezentare grafică, se folosește pentru a arăta condițiile de echilibru între diferitele faze. Drept exemplu poate servi diagrama care reprezintă temperatura în funcție de concentrațiile unor substanțe dintr-un amestec (Figura 2.10) [13]. Această diagramă are o axă pentru temperatură și  $n-1$  axe pentru concentrațiile componentilor, și permite examinarea efectelor fundamentale care se produc într-un sistem atunci când temperatura și compoziția sa se schimbă. Prin examinarea diagramei de fază putem estima efectele impurităților asupra temperaturii de echilibru.



**Fig. 2.10. Diagrama pentru fazele lichidă și solidă**

În Figura 2.10 este prezentată diagrama de fază, în care compoziția variază de la 100 % (A) până la 100 % (B), trecând prin toate compozițiile posibile.  $T_A$  este punctul de solidificare al metalului A iar  $T_B$  este punctul de solidificare al metalului B. Diagrama de fază reprezintă grafic compozițiile celor două faze, în funcție de temperatură. Curba solidus reprezintă temperaturile în care metalul începe să se topească, iar sub această curbă, sistemul este stabil în fază solidă. Curba liquidus reprezintă temperaturile la care PF în stare lichidă începe să se solidifice. Deasupra acestei curbe, sistemul este stabil în fază lichidă. În între curba solidus și cea liquidus, sistemul se află sub forma unui amestec, iar compoziția fiecărei faze este dată de intersecția liniei de temperatură cu curba solidus și respectiv liquidus. În PF din componența etalonului, care sunt în condiții reale de solidificare, procesul de răcire nu este niciodată suficient de lent pentru a permite ajustarea și omogenizarea continuă, a compoziției fazei solide, astfel încât ea să rămână în echilibru cu compoziția fazei lichide. În cazul acestui proces de solidificare, substanța se abate de la compoziția dată de diagrama de echilibru fazic. Prin urmare, în timp ce soluția lichidă este omogenă, soluția solidă nu va fi niciodată omogenă. La realizarea PF solidificarea lentă poate conduce la segregării transversale ale impurităților pe toată lungimea creuzetului. Distribuția impurităților segregate prin avansarea interfeței principale solid/lichid de la peretele creuzetului spre interior va determina configurația curbei de solidificare. După atingerea punctului liquidus, temperatura va rămâne relativ constantă o perioadă de timp. Acest palier de temperatură este bine reproductibil și este considerat punctul liquidus, deoarece este temperatura cea mai ridicată ce poate fi atinsă pe o curbă de răcire, respectiv se poate afirma că punctul liquidus și intervalul de topire sunt doi parametri legați direct de conținutul de impurități dintr-un PF. Mărimea intervalului de topire în condiții de ne-echilibru este un indicator foarte sensibil al prezenței impurităților și permite evaluarea calitativă a PF. Curba S.C indică temperatura la care PF ar începe să se topească, iar L.C indică temperatura la care o soluție, de orice compoziție, ar începe să solidifice. Dacă atât faza solidă, cât și cea lichidă sunt în echilibru, atunci compoziția fiecărei faze poate fi dată de intersecțiile liniei de temperatură cu S.C și L.C respectiv existând două situații:

- ◆  $k < 1$  - în acest caz, concentrația de substanță dizolvată din solid este mai mică decât cea din lichid, iar substanțele dizolvate vor scădea temperatura de solidificare.
- ◆  $k > 1$  - în acest caz, concentrația de substanță dizolvată din solid este mai mare decât cea din lichid, iar substanțele dizolvate vor ridica temperatura de solidificare.

Sistemul este în echilibru pe parcursul întregului proces, dacă se desfășoară astfel încât să existe suficient timp pentru difuzarea impurităților obținându-se astfel o distribuție uniformă (practic aceasta nu este obținută niciodată). De aceea putem vorbi doar despre un proces de semi-

echilibru. Compoziția medie a solidului este dată de linia punctată care începe de la  $S_l$  în diagrama de fază și respectiv pentru o realizare cât mai bună a temperaturii PF este necesar de respectat următoarele:

- ◆ în PF trebuie să se folosească metal de cea mai mare puritate (min. 99,9999 %) [30];
- ◆ trebuie să se evite contaminarea metalului, atât în procesul de fabricare cât și în procesul de exploatare (pentru aceasta în cadrul etalonului se utilizează celule etanșate);
- ◆ să se mențină rata de solidificare scăzută (la etalon este utilizată rata de 0,2 °C/min);
- ◆ să se asigure o izolare uniformă pe toată lungimea celulei de PF.

### 2.3 Influența presiunii la realizarea temperaturii cu ETN 02-12

Pentru determinarea cu exactitate înaltă a temperaturii de echilibru trebuie să se i-a în considerare efectele presiunii ce influențează punctele fixe din componența etalonului.

- ◆ Presiunea hidrostatică a coloanei de substanță în faza lichidă.

Deși celulele PF pot lua orice formă, în termometrie se folosesc de regulă forme cilindrice, care sunt prevăzute cu tuburi interioare coaxiale. O consecință a acestei geometrii este prezența unei *presiuni hidrostatice*,  $p$ , a coloanei de substanță în faza lichidă, care modifică temperatura interfeței solid/lichid. Variația temperaturii cu presiunea se determină cu ajutorul relației:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_1 - v_2)}{\lambda_{2 \rightarrow 1}} \quad (2.4)$$

unde:  $p = \rho \cdot g \cdot l$ ;  $\rho$  - densitatea substanței;  $l$  - adâncimea sub suprafața liberă a lichidului.

În cazul celulelor PTA și  $PT_{Ga}$ , presiunea hidrostatică conduce la o micșorare a temperaturii de echilibru, față de cazul în care această presiune ar fi egală cu zero. Pentru celelalte PF din componența ETN, presiunea hidrostatică face ca temperatura de echilibru să fie ușor mai ridicată.

În Tabelul 2.3 sunt date valorile coeficienților de variație a temperaturii cu adâncimea  $l$  pentru toate PF din componența ETN 02-12. Corectarea efectului presiunii hidrostatice se reduce la determinarea adâncimii de imersie a SPRT.

- ◆ Presiunea gazului închis în celulă.

Presiunea gazului inert din celulele PS ale etalonului, se abat de la valoarea normală. Efectul asupra temperaturii de solidificare/topire poate fi corectat cu ajutorul coeficienților de variație  $dT/dp$ , (tabelul 2.3).

**Tabelul 2.3. Caracteristicile PF din componența etalonului**

Nr.	Temperatura		Substanță (compoziție izotopică)	Tip	$W_r(T_{90})$	$dW_r/dT$	Variația temperaturii cu	
	$T_{90}$	$t_{90}$					presiunea	adâncimea de imersie
	K	°C				$K^{-1}$	$10^{-8} K/Pa$	$10^{-3} K/m$
1	234,3156	-38,8344	Hg	triplu	0,84414211	0,004037	5,4	7,1
2	273,16	0,01	H <sub>2</sub> O	triplu	1,00000000	0,003989	-7,5	-0,73
3	302,9146	29,7646	Ga	topire	1,11813889	0,003952	-2,0	-1,2
4	429,7485	156,5985	In	solidificare	1,60980185	0,003801	4,9	3,3
5	505,078	231,928	Sn	solidificare	1,89279768	0,003713	3,3	2,2
6	692,677	419,527	Zn	solidificare	2,56891730	0,003495	4,3	2,7
7	933,473	660,323	Al	solidificare	3,37600860	0,003205	7,0	1,6
8	1234,93	961,78	Ag	solidificare	4,28642053	0,002823	6,0	5,4

## 2.4 Reproducerea temperaturii punctului triplu al apei

După cum am enunțat în primul capitol al acestei lucrări, PTA reprezintă temperatura unică la care fazele solidă, lichidă și gazoasă ale apei, coexistă în echilibru termic. El joacă un rol fundamental în termometrie fiind singura temperatură comună ambelor scări de temperatură (SIT-90 și Scara termodinamică). Așa Scara termodinamică de temperatură se bazează pe un singur PF fundamental, căruia prin definiție, i-a fost atribuită valoarea de 273,16 K. Astfel, în această scară, PTA definește unitatea temperaturii termodinamice (simbolul fiind  $T$ ). Pe de altă parte în SIT-90 unitatea de măsură este de asemenea kelvinul (simbolul fiind  $T_{90}$ ). În SIT-90, între 13,8033 K și 961,78 °C, temperaturile sunt determinate în funcție de raportul,  $W(T_{90})$ , dintre rezistența,  $R(T_{90})$ , temperatura  $T_{90}$  și rezistența în PTA,  $R_{PTA}$ :

$$W(T_{90}) = \frac{R(T_{90})}{R_{PTA}} \quad (2.5)$$

Din această relație devine evident că orice incertitudine la realizarea PTA este propagată direct pe întreg intervalul de temperaturi, și dacă la temperaturi sub 0 °C, efectul acestei erori asupra raportului  $W(T_{90})$  este relativ mic, atunci la temperaturi mai mari de 0 °C, el crește de câteva ori (de exemplu, o deviație în PTA de 1 mK determină o deviație de peste 4 mK la  $PS_{Ag}$ ). Prin urmare, precizia realizării PTA este extrem de importantă, atât pentru etalonări și măsurări curente, cât și pentru definirea scării de temperatură. În continuare vom examina unii factori esențiali ce influențează precizia reproducerii temperaturii PTA la etalonul studiat.

### 2.4.1 Compoziția izotopică a apei din celulele PTA

O cerință esențială, ce a fost înaintată celulelor PTA din componența etalonului, a fost că ele trebuie să fie cu compoziția izotopică a apei oceanice. Această proporție de izotopi, practic

niciodată nu este depășită în apele naturale. Astfel, apa continentală de suprafață conține în mod normal aproximativ 0,15 mmoli de  $^2H$  per mol de  $^1H$ , în vreme ce apa provenind din zăpada sau gheața polară poate uneori să conțină 0,1 mmoli de  $^2H$  per mol de  $^1H$ . Purificarea apei poate determina o ușoară modificare a compoziției izotopice (de exemplu distilarea determină o scădere a conținutului de  $^2H$ ). Metoda de solidificare, folosită pentru realizarea PTA, influențează asupra compoziției izotopice la interfața apă/gheață. De exemplu, o descreștere de 10  $\mu$ moli de  $^2H$  per mol de  $^1H$ , determină o coborâre a temperaturii PTA cu 40  $\mu$ K, aceasta fiind diferența dintre punctul triplu al apei oceanice și cel al apei continentale. Reproducibilitatea celulelor PTA este de regulă mai bună de 0,1 mK. În cercetările efectuate după adoptarea SIT-90, s-a observat că diferențele între celule pot atinge și valori de până la 1 mK, ceea ce au impus aprobarea unei recomandări CCT, în care definirea kelvinului să se facă prin specificarea compoziției izotopice a apei, cu valorile materialului de referință a V-SMOW:

*PTA reprezintă punctul liquidus al unei celule de punct triplu cu o fracțiune neglijabilă de vapori și conținând apă chimic pură având compoziția izotopică de 0,00015576 moli de  $^2H$  per mol de  $^1H$ , 0,0003799 moli de  $^{17}O$  per mol de  $^{16}O$  și 0,0020052 moli de  $^{18}O$  per mol de  $^{16}O$  [35].*

Izotopii sunt atomi ai aceluiași element ale căror nuclee sunt constituite din același număr de protoni dar un număr diferit de neutroni, adică au sarcini egale dar mase diferite. Numărul de protoni din nucleul unui atom este desemnat prin numărul atomic,  $Z$ . Doi izotopi au același număr atomic. Ceea ce deosebește doi izotopi este numărul de masă,  $A$ , ce reprezintă numărul de nucleoni pe care îl conține nucleul aceluși atom. Diferența dintre numerele de masă ale izotopilor este prin urmare cauzată de diferența dintre numărul lor de neutroni,  $N$ . Un izotop este desemnat prin numărul de masă  $A$ , plasat sus la stânga simbolului său chimic, uneori completat și cu numărul atomic  $Z$ , plasat jos la stânga simbolului (de ex.  $^{18}_8O$ ). Izotopii pot fi stabili și instabili. Izotopii *instabili* sau *radioactivi* sunt izotopii care se dezintegrează spontan în timp pentru a forma alți izotopi. Izotopii *stabili* sunt izotopi care nu se dezintegrează în alți izotopi dar pot fi produși prin dezintegrarea unor izotopi radioactivi. Din considerente de ordin practic, compoziția izotopică a unei substanțe nu se specifică prin raportul izotopic al eșantionului,  $R_{est}$ , ci prin abaterea acestuia față de raportul izotopic al unui anumit material de referință,  $R_{ref}$ , de compoziție cunoscută:

$$\delta = \frac{R_{est}}{R_{ref}} - 1 \quad (2.6)$$

În această relație, deoarece valoarea mărimii „delta”,  $\delta$ , este mică, ea se exprimă în „‰” („per mie”, echivalent cu  $10^{-3}$ ). Cele două elemente care compun apa: hidrogenul și oxigenul,



prezintă un anumit număr de izotopi, a căror concentrație variază semnificativ în apele naturale. În cazul hidrogenului izotopul principal de masă 1 ( $^1H$  sau protiu), există în hidrosferă cu o abundență masică de 99,985 % și este însoțit de 0,015 % izotop greu, de masă 2 ( $^2H$  sau  $D$  deuteriu). Un izotop al hidrogenului încă și mai greu, de masă 3 ( $^3H$  sau  $T$  tritiu), care reprezintă un izotop radioactiv, ce are o perioadă de înjumătățire de 12,32 ani. În cazul oxigenului, izotopul principal, de masă 16 ( $^{16}O$ ), având o abundență masică în hidrosferă de 99,759 %, coexistă cu doi izotopi grei și stabili, de mase 17 ( $^{17}O$ ) și 18 ( $^{18}O$ ), ale căror abundențe masice sunt de 0,037 % și respectiv 0,20 %. Rapoartele de cantitate de substanță ce caracterizează compoziția izotopică a unui eșantion de apă sunt exprimate, prin convenție, ca abateri față de V-SMOW [16], [20]:

$$\delta^{18}O = \left[ \frac{(^{18}O/^{16}O)_{proba} - (^{18}O/^{16}O)_{V-SMOW}}{(^{18}O/^{16}O)_{V-SMOW}} \right] \quad (2.7)$$

În timp ce concentrația de  $\delta^{17}O$  este dificil de măsurat,  $\delta D$  și  $\delta^{18}O$  sunt obținute cu o exactitate de 1 % și respectiv, 0,1 %. Compoziția izotopică a apei din celulele depinde de:

- ◆ originea apei și astfel, de fracționarea izotopică produsă în apele naturale;
- ◆ fracționarea izotopică produsă în procesul de fabricație a celulelor (distilare, degazare);
- ◆ fracționarea izotopică produsă în interiorul celulelor, în cursul utilizării celulelor.

Moleculele care conțin diferiți izotopi ai aceluiași element, au aceleași proprietăți chimice. La o măsurare suficient de exactă se observă mici diferențe în comportarea chimică a așa numitelor molecule izotopice sau compuși izotopici. Diferențele dintre proprietățile acestor compuși sunt determinate de diferența de masă între nucleii atomilor și putem evidenția că:

- ◆ Moleculele care conțin izotopi grei au o mobilitate mai scăzută:

$$k \cdot T = \frac{m \cdot v^2}{2} \quad (2.8)$$

unde:  $k$  - constanta Boltzmann;  $T$  - temperatura absolută;

$m$  - masa moleculară;  $v$  - viteza moleculară medie.

Deci, la o anumită temperatură, moleculele au aceeași energie cinetică, indiferent de conținutul lor de izotopi, adică moleculele cu masa mai mare au o viteză mai mică. Rezultă că moleculele mai grele au o viteză de difuzie mai lentă.

- ◆ Moleculele care conțin izotopi grei sunt mai stabile decât moleculele cu izotopi mai ușori.

De aceea o dată cu creșterea temperaturii, diferențele dintre energiile de legătură ale moleculelor izotopice, devin tot mai mici și în final dispar. Diferențele de masă se soldează cu separarea

parțială a izotopilor ușori de cei grei, acest proces fiind numit fracționare izotopică (reprezintă schimbarea raportului de izotopi). Această schimbare se produce prin tranziția de la o stare la alta (apa lichidă în vapori de apă. Pot fi evidențiate două tipuri de fracționări izotopice:

- ◆ Fracționări izotopice de echilibru, care se produc în sisteme aflate în echilibru fizic sau chimic. Această fracționare implică redistribuirea izotopilor unui element între molecule cu un element comun sau între faze diferite ale unui compus.
- ◆ Fracționări izotopice cinetice, care se produc în cursul proceselor unidirecționale, în care nu se atinge echilibrul. Drept exemple pot servi evaporarea apelor de suprafață, absorbția și difuzia gazelor, precum și reacții chimice ireversibile.

Efectele cinetice de fracționare sunt determinate în primul rând de energiile de legătură ale compușilor inițiali prin aceea că, în timpul proceselor fizice, moleculele izotopic mai ușoare au viteze mai mari și energii de legătură mai mici. Un așa fel de exemplu este evaporarea apei oceanice, unde moleculele de apă, mai ușoare din punct de vedere izotopic (cele cu  $^1H$  și  $^{16}O$ ), se vor evapora mult mai ușor decât moleculele de apă izotopic mai grele (cele cu  $^2H$  și  $^{18}O$ ). În acest proces norii devin îmbogățiți în  $^1H$  și  $^{16}O$ , pe când apa oceanică se îmbogățește în  $^2H$  și  $^{18}O$ . În rezultat apa de ploaie este izotopic mai ușoară decât cea oceanică. Fracționarea izotopică se produce și în timpul prelucrării apei la fabricarea celulelor PTA. Procesul de distilare micșorează cantitatea de izotopi grei în vaporii de apă rezultați (depinde de numărul de trepte de distilare și de temperatura de distilare). Procesul de degazare îmbogățește în izotopi grei apa din celulă. Rezultă că aplicarea unor proceduri speciale aduce compoziția izotopică la valori apropiate de V-SMOW.

Fracționarea izotopică a apei are loc și în timpul utilizării unei celule PTA. În general, pentru izotopii hidrogenului, factorul de fracționare  $D/{}^1H$  între apă și gheață, la 0,01 °C este de aproximativ 1,02. Însă formarea manșonului de gheață duce la un efect de fracționare mai coborât. Factorul de echilibru pentru izotopii oxigenului,  $^{18}O/{}^{16}O$  la 0,01 °C este aproximativ 1,0035, și rezultă că are un efect mult mai mic asupra temperaturii PTA decât factorul de fracționare pentru izotopii hidrogenului. Temperatura PTA, în celulele care nu au fost săracite sau special îmbogățite, este mai mică decât temperatura punctului triplu al V-SMOW și depinde de sursa de apă și de metoda de fabricare a celulei. Pentru minimizarea acestei contribuții de incertitudine, analiza izotopică se realizează direct în apa care a fost etanșată și prelucrată în celulă. În procesul utilizării PTA, pentru a se crea interfața solid/lichid, se topește un strat subțire de gheață în jurul tubului central al celulei. Nu există încă suficiente date cu privire la concentrația de izotopi din acest strat de apă, iar cercetările efectuate până acum au arătat că

variațiile datorate modificării vitezei de creștere a manșonului de gheață, dintre stratul de apă care înconjoară tubul central și volumul de apă din celulă, nu depășesc 10  $\mu\text{K}$  [13].

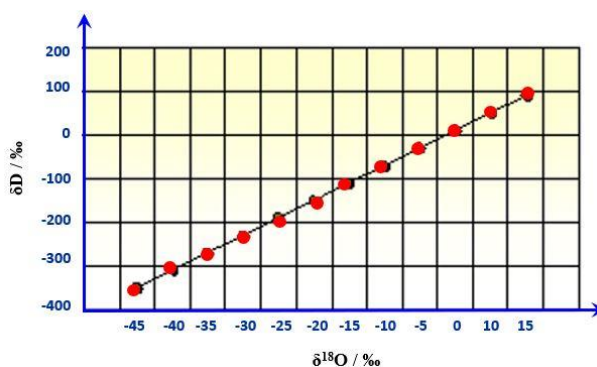
#### 2.4.2 Cercetarea fracționării izotopice a apei din celulă

Apa oceanică, gheața polară, precipitațiile și vaporii de apă din atmosferă nu reprezintă pur și simplu  $\text{H}_2\text{O}$ , sau, mai exact,  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ . Punctul triplu al  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ , denumită „apă ușoară”, a fost estimat a fi cu  $(1326 \pm 25)$   $\mu\text{K}$  sub temperatura punctului triplu al V-SMOW. În realitate, apa din natură este un amestec de izotopi ai hidrogenului ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$  sau  $D$  și  $^3\text{H}$  sau  $T$ ) și oxigenului ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  și  $^{18}\text{O}$ ) și nu are o singură temperatură de punct triplu. În Tabelul 2.4 putem observa temperaturile PTA la diferite compoziții izotopice.

**Tabelul 2.4. Temperatura PTA la diferite compoziții izotopice**

Valoarea	Referință	Compoziția izotopică					
Substanța	V-SMOW	$^1\text{H}_2^{16}\text{O}$	$^1\text{H}_2^{17}\text{O}$	$^1\text{H}_2^{18}\text{O}$	$\text{D}_2^{16}\text{O}$	$\text{D}_2^{17}\text{O}$	$\text{D}_2^{18}\text{O}$
Temperatura, K	<b>273,16</b>	273,1587	273,31	273,46	273,97	277,06	277,16

Fracționarea izotopilor apei se produce în timpul unor procese fizice precum evaporarea și condensarea și ca rezultat se dezvoltă compoziții izotopice unice, care pot da indicații despre locul și despre procesele prin care s-au format. Deci apa oceanică, precipitațiile, gheața polară și vaporii de apă din atmosferă au compoziții izotopice diferite, iar valorile  $\delta D$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  și  $\delta^{17}\text{O}$  fiind puternic corelate. În aceste procese, conținutul de  $^{18}\text{O}$  și de  $D$  al apelor meteorice (adică umiditatea atmosferică, precipitațiile, apele de suprafață și cele subterane) evoluează simultan și astfel valorile delta ale izotopilor stabili aproximează o linie dreaptă (Figura 2.11).



**Fig. 2.11. Evoluția valorilor compoziției izotopice a apei**

Această linie, denumită *Global Meteoric Water Line*, este determinată prin relația:

$$\delta D = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 0,01 \quad (2.9)$$

Corelația dintre ea și concentrațiile de izotopi  $^{17}\text{O}$  și  $^{18}\text{O}$  se determină conform relației:

$$1 + \delta^{17}\text{O} = (1 + \delta^{18}\text{O})^{0,528} \quad (2.10)$$

Se poate astfel ușor de aflat ce compoziție de izotopi de hidrogen are apa dacă știm ce compoziție de izotopi de oxigen are și invers.

### 2.4.3 Aspecte constructive ale celulelor de punct triplu al apei ale etalonului

Dacă o celulă PTA asigură o adâncime de imersie adecvată, forma și dimensiunile sale nu sunt critice. Constructiv, celulele (Figura 2.12) reprezintă un cilindru etanșat din cuarț, care la temperatura punctului triplu, conține gheață, apă și vapori. Un tub coaxial interior, în care se introduce termometrul ce urmează să fie etalonat, este sudat de corpul celulei. Lungimea celulelor de regulă variază între 380 mm și 430 mm, iar a diametrelor exterioare între 50 mm și 60 mm.

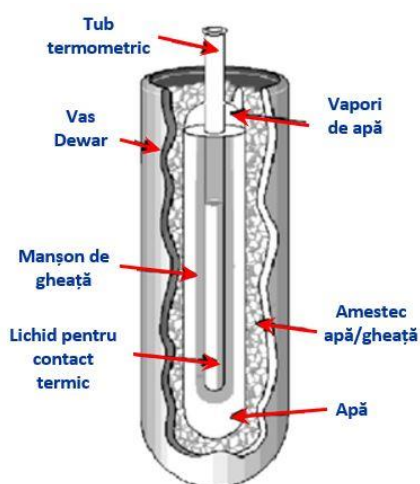


Fig. 2.12. Structura unei celule de punct triplu al apei

În practică celulele PTA au una din formele prezentate în Figura 2.13 care nu diferă esențial una de cealaltă. Totuși punct de vedere constructiv putem deosebi [40]:

- ◆ Celule PTA cu braț de extindere (Figura 2.13, (a));
- ◆ Celule PTA fără braț de extindere (Figura 2.13, (b)).



Fig. 2.13. Tipuri constructive de celule PTA

Celula de tip *a* este prevăzută cu un braț de extindere ce este folosit pentru estimarea cantității de aer rezidual din celulă. Din considerentele ușurinței exploatarei celulelor tip *b*, comparativ cu tip *a*, în cadrul etalonului descris în această lucrare, sunt folosite doar celule tip *b*. Forma cilindrică a celulelor, cu tubul central în care se plasează SPRT, este primul pas pentru ca temperatura măsurată să fie cât mai puțin perturbată de fluxurile termice parazite și de efectele impurităților reziduale. Realizarea unui contact termic cât mai bun între SPRT și PTA, este cel mai bine obținut prin formarea unui manșon de gheață, a cărui suprafață exterioară reprezintă prima interfață gheață/apă, în jurul tubului central și prin topirea unui strat subțire de gheață în imediata vecinătate a acestuia, se creează a doua interfață apă/gheață, care este în contact termic cu SPRT. Prin această metodă, existența unor temperaturi mai coborâte la exteriorul manșonului, nu influențează temperatura măsurată. Fluxurile termice care ar fi provocate de gradientii radiali de temperatură, determină pur și simplu topiri sau solidificări la interfața interioară apă/gheață, fără să-i modifice temperatura. În plus, procesul de solidificare purifică apa. Când se formează un cristal de gheață, acesta tinde să respingă impuritățile solubile. De aceea, formarea manșonului de gheață trebuie să înceapă de la peretele tubului central și să se desfășoare lent spre peretele exterior al celulei. În acest mod, impuritățile se concentrează în masa de apă lichidă din celulă și coboară temperatura suprafeței exterioare a manșonului de gheață. Stratul de lichid format prin topirea manșonului din jurul tubului central, va fi mult mai pur decât apa din restul celulei. Totuși sunt destul de mulți factori care influențează temperatura PTA, care de regulă duc la micșorarea temperaturii. Prin măsuri constructive adecvate aceste influențe pot fi minimize. Dintre cei mai importanți factori care influențează temperatura PTA sunt:

- ◆ rezistența termică dintre interfața apă/gheață și termometru;
- ◆ impurități nevolatile;
- ◆ gazul rezidual din celulă;
- ◆ compoziția izotopică a apei;
- ◆ tensiuni mecanice în manșonul de gheață;
- ◆ lipirea manșonului de gheață de tubul central;
- ◆ schimbul de căldură dintre interfața apă/gheață și mediul înconjurător al celulei PTA;
- ◆ presiunea hidrostatică a coloanei de apă.

Pentru a reduce rezistența termică dintre interfața apă/gheață și termometru, diametrul interior al celulei trebuie să fie cât mai apropiat ca mărime de diametrul exterior al termometrului etalonat. De aceea, celule PTA din etalonul creat, au diametrele de 8 mm și 14 mm. Din cauză că impuritățile, coboară temperatura cu circa 1,86 K per mol de impuritate, la 1 kg de apă, și

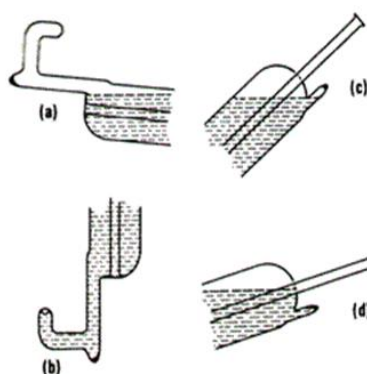
reprezintă un factor major în performanța metrologică, în procesul de fabricare este important ca apa și toate corpurile cu care ea vine în contact să fie lipsite de impurități. Un alt factor critic, îl reprezintă concentrația de aer rezidual în celulă. Teoretic o celulă PTA conține doar vapori de apă, însă în practică majoritatea celulelor conțin o anumită cantitate de aer rezidual, care este dificil de eliminat și rămâne în apă. Pentru eliminarea aerului rezidual, în timpul fabricării, celulele sunt vidate timp de câteva ore la o presiune de aproximativ  $10^{-3}$  Pa, pentru a degaza suprafața interioară a pereților din sticlă. După umplere, celulele sunt încălzite până la temperatura de fierbere a apei. Atunci, tubul pentru vidare este etanșat cu flacără (Figura 2.14) și, astfel în spațiul liber de deasupra apei rămân doar vaporii rezultați prin fierbere [34].



**Fig. 2.14. Fabricarea celulei PTA. Sigilarea celulei la sistemul de distilare**

În timpul utilizării PTA, verificarea conținutului de aer se efectuează în felul următor:

- Celula în poziție verticală, cu deschiderea tubului central în sus, se înclină ușor pentru a prinde în capcană gazul rezidual (Figura 2.15, a) [13].



**Fig. 2.15. Metoda de verificare a conținutului de aer rezidual**

- Când axa cilindrului ajunge în poziție orizontală și apa lovește peretele celulei, se aude un pocnet intens, caracteristic efectului *lovitură de ciocan*. Acest sunet provine din comprimarea bulei de vapori în absența aerului care ar amortiza lovitură. Un sunet mai intens indică o cantitate mai mică de gaz rezidual. Pocnetul este mai puternic când celula

este la o temperatură apropiată de 0 °C, deoarece la temperaturi mai joase crește solubilitatea aerului în apă și descrește presiunea de vapori.

- Se continuă înclinarea celulei până la poziție verticală (Figura 2.15, b), când gazul este prins în întregime în mâner. Presiunea coloanei de apă crește, ceea ce face ca vaporii să condenseze. Bula care rămâne este datorată aproape exclusiv aerului rezidual. Cu o celulă performantă, bula ar trebui să se comprime până la un volum de maximum 0,3 cm<sup>3</sup> sau chiar să dispară sub greutatea coloanei de apă. Putem calcula presiunea inițială a gazului din celulă,  $p_i$ , pe baza volumului inițial ocupat de gaz,  $v_i$  și a presiunii finale, reprezentată de presiunea hidrostatică a coloanei de apă din celulă:

$$p_f = r \cdot g \cdot h \quad (2.11)$$

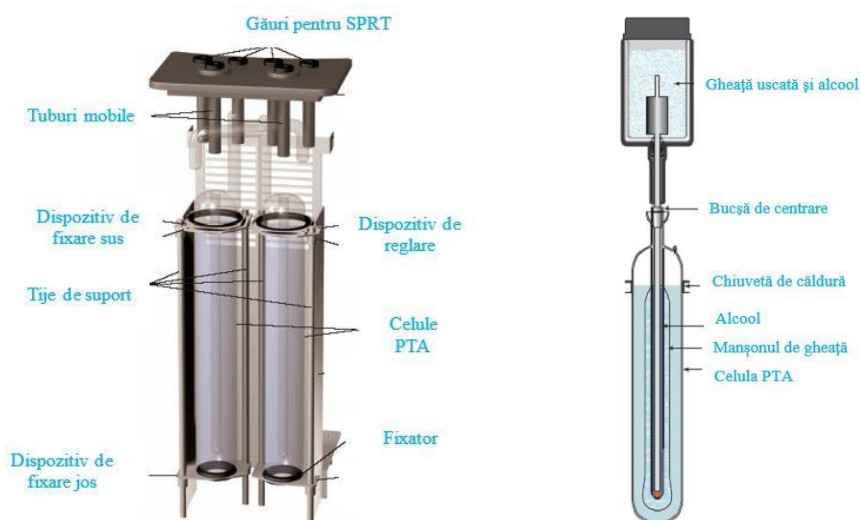
Volumul ocupat de gazul comprimat,  $v_f$ , dat de dimensiunile bulei izolate în mâner este:

$$p_i = p_f \cdot \frac{v_i}{v_f} \quad (2.12)$$

- În cazul celulelor tip B, procedura de verificare este similară. Celula este înclinată ușor cu tubul de etanșare ținut în jos (Figura 2.15, c), pentru "a prinde" aerul și vaporii de apă. Continuând înclinarea celulei, presiunea apei comprimă bula de gaz și ca urmare, în bulă rămâne numai aer rezidual (Figura 2.15, d).

#### 2.4.4 Realizarea la etalon a punctului triplu al apei

Etalonul permite efectuarea etalonării celulelor PTA (Figura 2.16, a), determinarea valorii de referință precum și realizarea comparărilor internaționale.



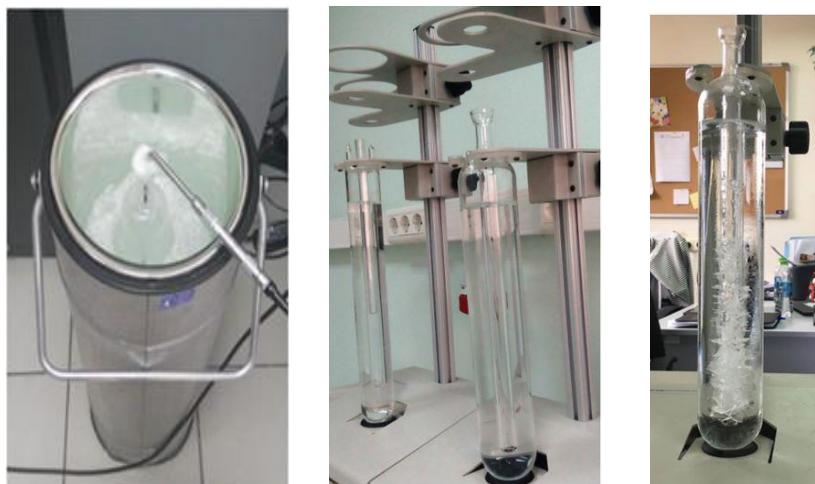
a) Amplasarea a două celule PTA în 7312    b) realizarea PTA

**Fig. 2.16. Realizarea temperaturii PTA**



Metoda de realizare a temperaturii PTA, pe care am implementat-o în cadrul etalonului, este prezentată în Figura 2.16 (b) și constă în următoarele [42]:

- Se curăță tubul central al PTA, cu alcool pentru a se elimina resturile de apă, se usucă tubul central și se închide cu un dop. Celula este apoi răcită (favorizează obținerea unui manșon de gheață mai uniform) timp de cel puțin 24 ore în termostat sau vasul Dewar (Figura 2.17).
- Deoarece în timpul utilizării manșonul de gheață se topește cu precădere în partea de jos, grosimea stratului de gheață trebuie să fie mai mare în zona respectivă. Pentru aceasta, solidificarea gheții se începe în partea inferioară a tubului central. Se toarnă câteva picături de alcool etilic în interiorul tubului (pentru îmbunătățirea transferului termic) și apoi se adaugă bucăți mici de  $\text{CO}_2$ , pe o înălțime de câțiva centimetri.



**Fig. 2.17. Aspectul exterior a celulei PTA realizată**

- Se umple tubul central cât cu bucăți mici de  $\text{CO}_2$  până la nivelul suprafeței apei.
- Solidificarea începe aproximativ după un minut de la introducerea de  $\text{CO}_2$ . Primele cristale apar brusc sub forma unor ace fine de gheață pe suprafața exterioară a tubului central. Pentru o uniformizare mai bună, se toarnă alcool etilic peste  $\text{CO}_2$ , ușurând transferul termic.
- Dacă se formează o punte de gheață pe suprafața liberă a apei, între tubul interior și peretele celulei, el trebuie topit imediat (prin încălzirea cu mâinile).
- Nivelul de  $\text{CO}_2$  din tubul central scade datorită sublimării și trebuie să fie completat continuu. Dacă nivelul scade cu câțiva centimetri, este posibil ca manșonul de gheață deja format să se fisureze atunci când se adaugă din nou  $\text{CO}_2$  (fisurarea se produce din cauză că gheața se încălzește când nu mai este în contact cu zăpada carbonică și apoi, când tubul este umplut din nou, răcirea bruscă a gheții provoacă tensiuni mecanice).



- Când se obține grosimea dorită, se elimină toate resturile de CO<sub>2</sub> și alcool din tubul central și se spală interiorul său de câteva ori cu apă răcită (sau alcool) la 0 °C. Manșonul poate părea mai mare decât grosimea reală din cauza configurației celulei (grosimea reală poate fi estimată dacă PTA este imersat într-un vas umplut cu apă sau dacă celula este răsturnată.

Imediat după formarea manșonului, temperatura PTA este mai mică cu circa 0,5 mK și crește ulterior până la valoarea de echilibru. Cauzele acestei suprarăcirii inițiale sunt datorate:

- ◆ impurităților, care ulterior difuzează prin peretele exterior al manșonului în apa din celulă;
- ◆ tensiunilor mecanice care se produc la solidificare, tensiuni care dispar mai târziu.

Solidificarea rapidă a apei determină o separare a impurităților între fazele solidă și lichidă. Dacă formarea gheții pe tubul central este destul de rapidă, încât să nu se producă nici o segregare de impurități, concentrația de impurități în gheața din vecinătatea tubului central va fi aceeași cu cea din lichidul inițial. Pe măsură ce manșonul de gheață crește, formarea gheții devine mai lentă și se produce segregarea impurităților, adică gheața va respinge impuritățile, care se concentrează în restul apei din celulă. Ca urmare a răcirii, se pot dezvolta tensiuni mecanice în gheață. Când manșonul de gheață revine la temperatura de echilibru, se pot dezvolta de asemenea tensiuni în gheață, care se eliberează în timp. De aceea celula trebuie să fie pregătită cu cel puțin 24 de ore înaintea începerii măsurărilor. Pentru a forma cea de a doua interfață solid/lichid, care este interfața de definiție a temperaturii PTA, se eliberează manșonul de gheață de pe suprafața exterioară a tubului. Pentru aceasta, se topește gheața adiacentă tubului prin imersarea unei tije la temperatura camerei, timp de câteva minute. Existența interfeței apă/gheață de-a lungul întregii suprafețe a manșonului se testează rotind ușor celula. Manșonul de gheață trebuie să se rotească liber în jurul tubului central.

## **2.5 Reproducerea la etalon a temperaturii punctelor fixe ale metalelor**

Punctele fixe ale metalelor sunt definite pentru a extinde domeniul de reproductibilitate a temperaturii pe scara SIT-90. Tranziția de fază lichid/solid a metalului este utilizată pentru a realiza și reproduce temperatura uniformă, care este măsurată direct de la PF. SPRT-urile sunt plasate în canalul termometric a celulelor de PF pentru a măsura și a realiza temperatura pentru toate punctele fixe. Realizarea PF este realizată în conformitate practicile stabilite în [30].

### **2.5.1 Solidificarea și topirea metalelor din celule**

Anumite procese din natură au mereu aceeași temperatură, cum ar fi de exemplu topirea gheții, fierberea apei, temperatura corpului uman sănătos sau punctele de echilibru de fază ale

materialelor pure. Anume aceste proprietăți pot servi drept PF termometrice. În calitate de PF în SIT-90 s-a acceptat folosirea și proceselor de solidificare sau topire a metalelor pure . Solidificarea sau topirea unui metal "ideal pur" are loc la o temperatură unică și implică absorbția sau eliberarea căldurii latente de topire. Dacă adăugăm o cantitate de căldură,  $Q$ , la un bloc de metal pur ideal, înainte de a ajunge la punctul de topire, temperatura blocului va crește cu:

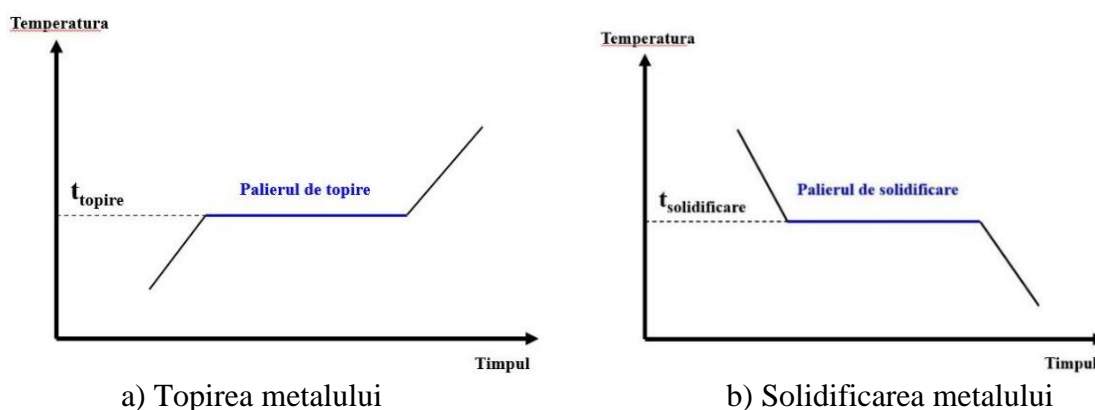
$$\Delta t = \frac{Q}{n \cdot C_p} \quad (2.13)$$

După atingerea punctului de topire (Figura 2.18, a), temperatura va rămâne constantă,  $\Delta t = 0$ . O cantitate de metal pur,  $k$ , se va topi atunci când se va absorbi căldura  $Q$ :

$$k = \frac{Q}{L} \quad (2.14)$$

unde:  $L$  - căldura latentă a fuziunii.

Solidificarea metalelor este doar procesul invers al topirii (Figura 2.18, b).



**Fig. 2.18. Procesele ideale de solidificare și topire a metalelor pure**

În practică avem de afaceră cu procese reale de topire/solidificare a metalelor de înaltă puritate (6N sau mai mare). Metalul real se topește/solidifică diferit într-un interval de temperatură. Temperatura de echilibru crește treptat în timpul topirii și scade în timpul solidificării. Cu cât sunt mai multe impurități, cu atât mai largi sunt intervalele de topire/solidificare.

### **2.5.2 Particularități constructive a celulelor din componența etalonului**

Conform SIT-90, în intervalul de temperaturi cuprins între temperatura punctului triplu al mercurului,  $Hg$ , și temperatura punctului de solidificare al argintului,  $Ag$ , temperatura  $T_{90}$ , este definită prin intermediul mai multor PF (Tabelul 2.3). Din punct de vedere constructiv în celulele de solidificare și topire se utilizează metale foarte pure amplasate în celule etanșe (de tip închis)

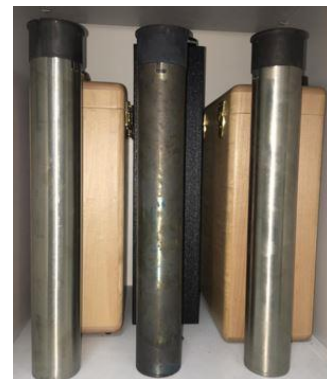
sau celule de tip deschis. Celulele de tip închis utilizate în cadrul etalonului (Figura 2.19, a și b), sunt etanșate în timpul fabricării și de aceea presiunea internă nu poate fi controlată sau măsurată în timpul utilizării. La celulele de tip deschis, este posibilă conectarea volumului intern la o sursă de gaz inert (argon) cu presiune reglabilă. Pentru realizarea cu exactitate a punctelor de solidificare/topire, metalele folosite trebuie să fie de înaltă puritate ( $\geq 99,9999\%$ ) [7]. Ele trebuie să fie protejate de orice posibilă impurificare sau oxidare în timpul utilizării. Suportul pentru metal trebuie să fie inert din punct de vedere chimic și să nu conțină impurități care afectează temperatura PF [51]. Majoritatea impurităților coboară punctele de solidificare (prezența unor impurități la nivel de 1 ppm coboară punctul liquidus cu 0,3 mK până la 1 mK). Valoarea temperaturii punctului de solidificare este atribuită pentru presiunea normală  $p_0 = 101325$  Pa, de aceea spațiul înconjurător metalului trebuie să poată fi controlat și menținut la această presiune. Ca și în cazul celulelor PTA, instalațiile folosite pentru punctele de solidificare/topire ale metalelor trebuie să asigure o interfață perfect continuă solid/lichid, care să înconjoare și să ecraneze elementul sensibil al SPRT. În timpul topirii/solidificării este important să se controleze strict căldura transferată de la cuptor spre metal și invers, iar transferul termic radial trebuie să fie uniform pe toată circumferința creuzetului. Aceste cerințe necesită un cuptor cu o temperatură uniformă suficient de extinsă pentru a include toată lungimea celulei și imersia SPRT să fie suficientă pentru a împiedica producerea unui transfer termic în afara metalului din celulă, prin teaca de protecție și prin conductoarele SPRT.



a) Celule etanșe a  $PS_{Al}$ ,  $PS_{Ag}$



b) Celule etanșe a  $PT_{Hg}$

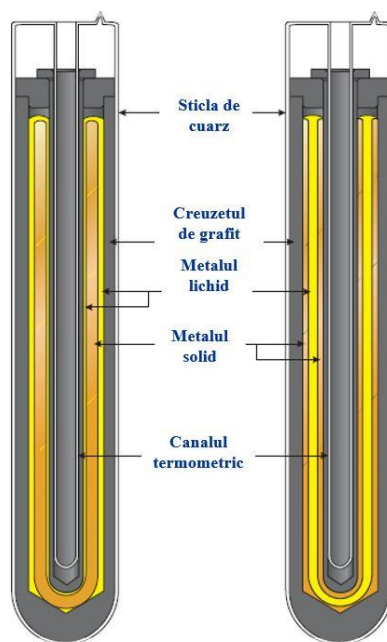


c) Celule  $PS_{In}$ ,  $PS_{Sn}$ ,  $PS_{Zn}$

**Fig. 2.19. Celule ale punctelor fixe din componența etalonului**

Celulele utilizate în ETN 02-12 sunt în formă de un cilindru din sticlă cuarț, etanșate. În procesul de realizare se induc două interfețe lichid/solid în celulă. O interfață acoperă sensorul SPRT în timpul etalonării. Cea de-a doua interfață este formată pe pereții creuzetului de grafit și astfel interfața exterioară crește încet pe măsură ce lichidul continuă să se solidifice. În mod ideal, aceasta formează o mantă care continuă să fie de o grosime uniformă ce înconjoară

complet lichidul, care se înconjoară în interior cu o interfață lichid/solidă, care este adiacentă la SPRT (Figura 2.21) [47].



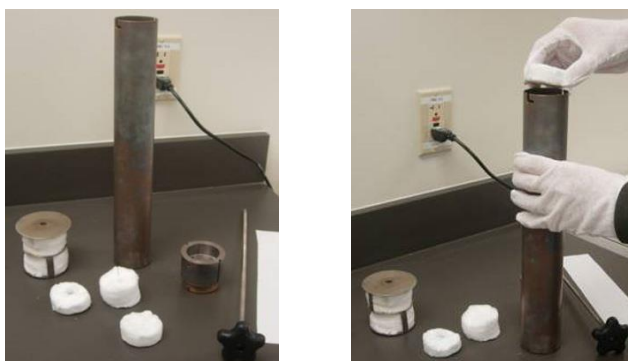
a) stare de topire      b) stare de solidificare

**Fig. 2.20. Interfețe solid-lichid în celule**

### 2.5.3 Imersarea celulelor de solidificare în instalațiile de solidificare

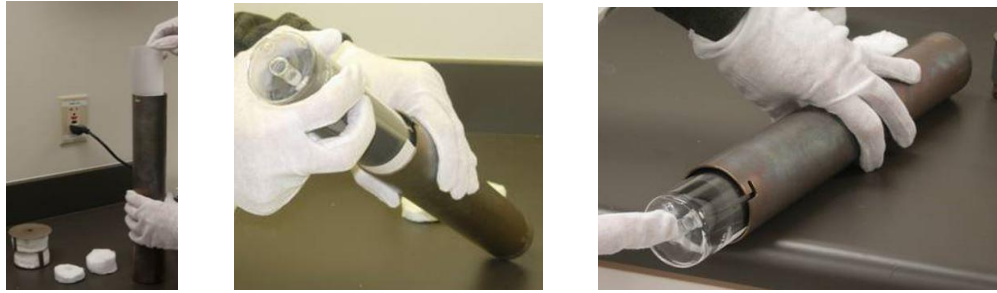
PTA,  $PT_{Hg}$  și  $PT_{Ga}$  sunt relativ ușor de imersat, însă celulele PS sunt mai dificile. Pentru aceasta este necesar de realizat asamblarea celulelor în modul descris mai jos:

- Un disc de 25 mm din fibră ceramică, pus în partea de jos a tubului de protecție din metal.



**Fig. 2.21. Accesorii necesare pentru amplasarea celulei PS în instalație**

- Se introduce o bucată de hârtie A4 (40 mm lățime) și o jumătate de celulă este introdusă în tub la aproximativ 45°. Este obligatoriu de lucrat în mănuși de bumbac (Figura 2.22). Celula este așezată încet pe masă, apoi este împinsă încet în tubul de protecție.



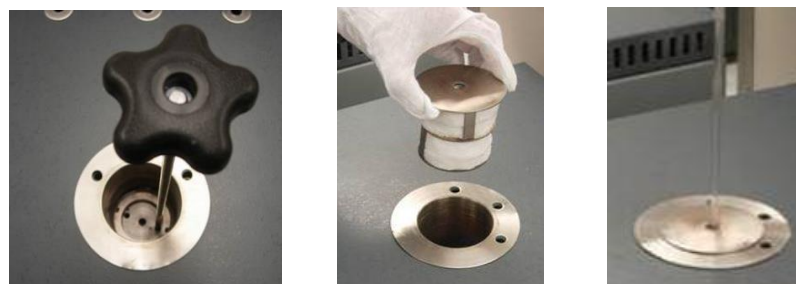
**Fig. 2.22. Procesul de asamblare a celulei PS**

- Este necesar de asigurat ca celula să atingă partea de jos a tubului. Apoi tubul cu celula se deplasează încet în sus și se îndepărtează hârtia. Se pune o bucată de disc deasupra celulei. Se așază partea superioară a dispozitivului de protecție și se folosește un șurub pentru a bloca partea superioară a tubului (Figura 2.24).



**Fig. 2.23. Procesul de sigilare a celulei PS**

- Tubul cu celula este introdus în cuptor și se așază capacul izolator superior. Poziția celulei trebuie verificată prin introducerea unei bucăți de tub de cuarț (Figura 2.25).



**Fig. 2.24. Amplasarea celulelor de solidificare în cuptor**

#### **2.5.4 Realizarea punctului triplu al mercurului**

Punctul triplu al mercurului este cel mai recent PF introduse în SIT-90. În scările precedente pentru intervalul de temperaturi ( $90 \div 273$ ) K nu era specificat nici un PF de definiție, de aceea sau căutat PT ce ar satisface cerințelor și  $PT_{Hg}$  s-a dovedit a fi cel mai eficient. Totuși eroare la acest PF tinde să fie amplificată o dată cu scăderea temperaturii. De aceea este

important ca etalonarea la  $PT_{Hg}$  să fie cât mai exactă. SIT-90 este astfel structurată încât un SPRT, ce urmează să fie utilizat sub  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nu mai trebuie să fie etalonat și la temperaturi mai mari de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Astfel, pentru etalonarea SPRT în domeniul  $(-189,3442 \div 0,01)\text{ }^{\circ}\text{C}$ , SIT-90 specifică o funcție abatere, ai cărei coeficienți se determină pe baza etalonărilor la PF situate în extremitățile domeniului (argon și apă) și la  $PT_{Hg}$ . Etalonarea la  $PT_{Hg}$  este obligatorie și pentru celelalte trei sub-domenii criogenice ale SIT-90. Selectarea acestui PF se datorează faptului că mercurul de înaltă puritate este disponibil comercial și poate fi ușor purificat. Instalația pentru materializarea  $PT_{Hg}$  din componența etalonului este compusă dintr-o celulă etanșă (Figura 2.26) și un suport cilindric din oțel inoxidabil. În interior, celula conține metal de o puritate de 99,99999 % (7N) [48]. Înălțimea coloanei de este de 211 mm. Incertitudinea de reproducere este de 0,02 mK.



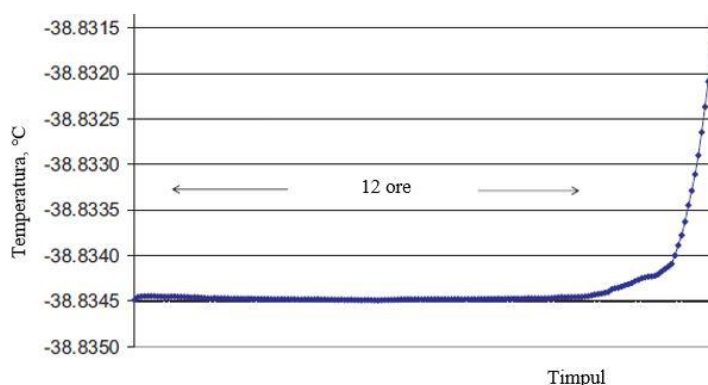
**Fig. 2.25. Celula punctului triplu al mercurului din etalon**

Atât tehnicile de solidificare, cât și cele de topire pot fi utilizate pentru realizarea  $PT_{Hg}$ . Topirea este mai ușor de realizat și are un platou mai lung, de aceea la etalonul creat am implementat tehnica de topire, conform următoarei metode [52]:

- ◆ Se umple celula cu alcool și se imersează în termostatul model 7381, apoi se introduce un SPRT în canalul termometric;
- ◆ Celula se răcește la  $(-45)\text{ }^{\circ}\text{C}$  pe o durată de minim 2 ore;
- ◆ Se setează termostatul la  $(-40)\text{ }^{\circ}\text{C}$  și se menține până la stabilizare;
- ◆ Se verifică temperatura în termostat, folosind un SPRT și se efectuează corecția necesară;
- ◆ Se setează temperatura băii la  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  mai mare decât  $PT_{Hg}$ , respectiv  $(-38,73)\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- ◆ Se creează faza lichidă, prin introducerea unei tije de siliciu, în canalul termometric timp de 3 minute, are loc deci crearea unei topiri duble;
- ◆ SPRT este introdus în canalul termometric și după atingerea echilibrului termic (circa 1 oră) pot fi efectuate măsurările.



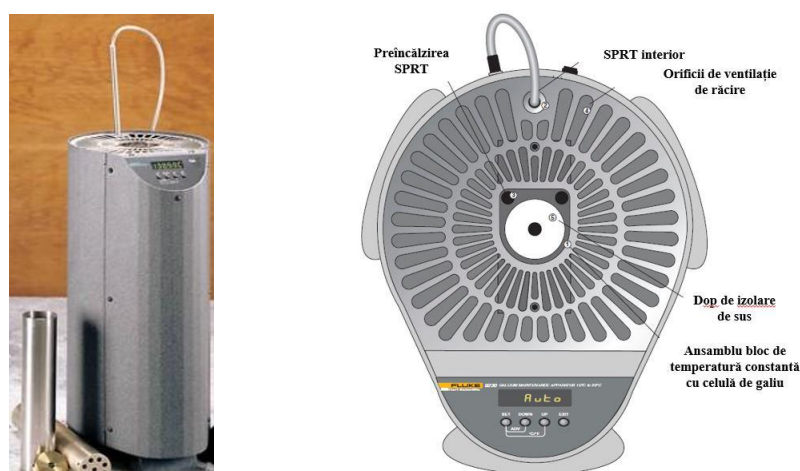
Ca urmare a îmbunătățirii metodei, durata palierului de topire este de circa 12 ore (Figura 2.27).



**Fig. 2.26.** Platoul de topire a mercurului din celula  $PT_{Hg}$

### 2.5.5 Realizarea punctului de topire al galiului

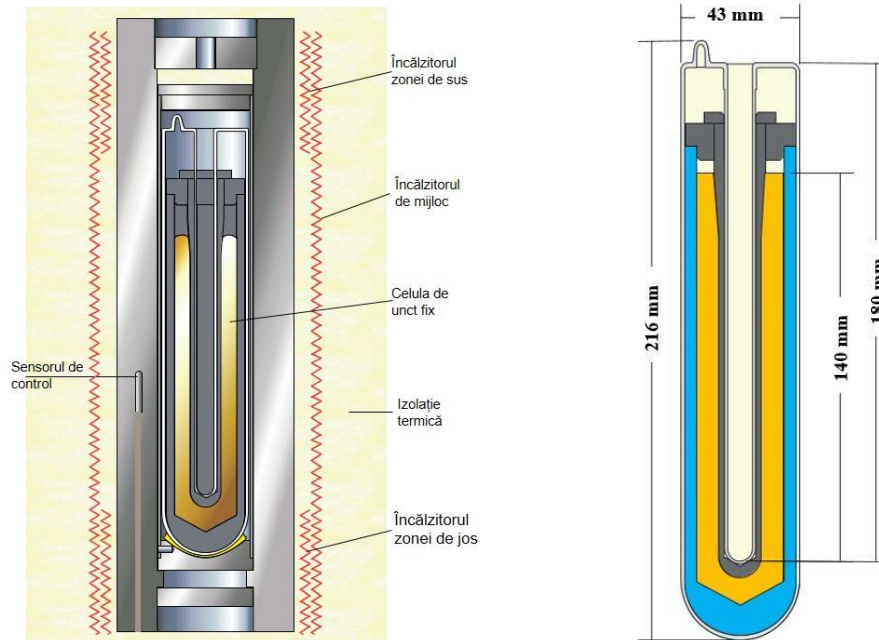
Există un sub-domeniu al SIT-90 [7], în care SPRT pot fi etalonate folosind doar PTA și  $PT_{Ga}$ . Acest sub-domeniu oferă modalitatea cea mai simplă de obținere a unei exactități destul de ridicate. Fiind foarte apropiat de temperatura camerei,  $PT_{Ga}$ , este stabil, bine reproductibil și ușor de realizat. Deoarece temperatura de suprarăcire galiului este relativ mare ( $25 \div 70$ ) °C, metoda cea mai comodă pentru studierea temperaturii sale de echilibru lichid/solid este metoda topirii. Această metodă presupune solidificarea completă a Ga, obținută prin plasarea celulei într-un vas Dewar umplut cu gheață. Celula solidificată este apoi imersată într-un termostat la 31 °C, în scopul formării unei interfețe exterioare lichid/solid. Pentru îmbunătățirea contactului termic între termometru și metal, tubul central al celulei se umple cu apă.



**Fig. 2.27.** Instalația pentru realizarea  $PT_{Ga}$

Când începe topirea, temperatura se stabilizează la o valoare cu 0,2 °C mai ridicată decât punctul de topire. Topirea metalului începe de la pereții creuzetului spre interior, creând-se o interfață solid/lichid care înconjoară restul metalului rămas în faza solidă. Pentru formarea unei interfețe solid/lichid în tub se poate introduce un mic încălzitor electric. Această procedură are ca

rezultat formarea unui strat de metal lichid pe tubul central al creuzetului (se induce o a doua interfață lichid/solid). Pe măsură ce topirea avansează, interfața exterioară se apropie de interfața interioară până când tot metalul devine lichid. Pentru simplificarea realizării  $PT_{Ga}$ , metoda a fost îmbunătățită prin dotarea etalonului cu calibrator model Fluke 9230 (Figura 2.27) [44].



**Fig. 2.28. Construcția instalației model 9230 și a celulei  $PT_{Ga}$**

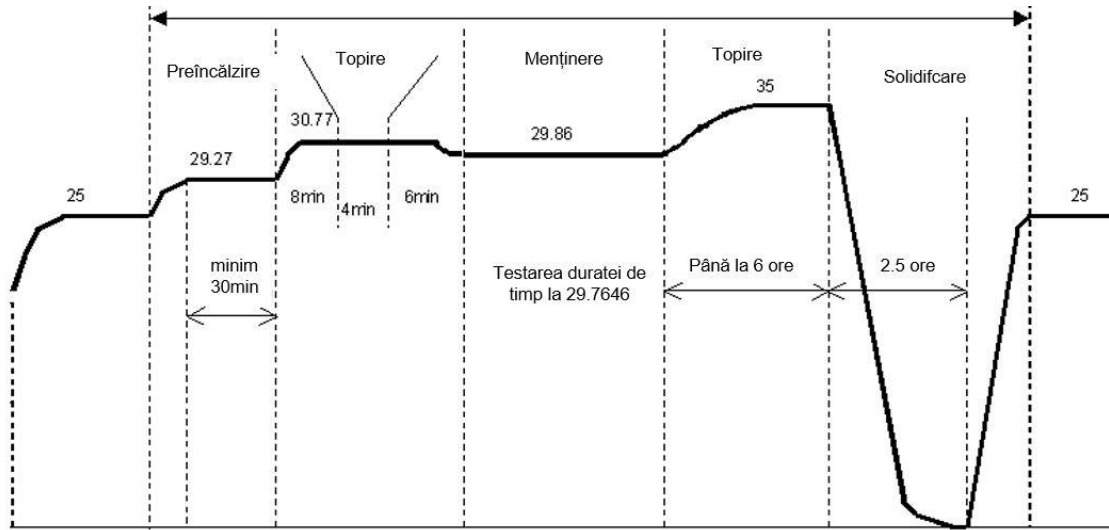
Uniformitatea temperaturii obținute este de circa  $\pm 0,9$  mK, iar instabilitatea  $\pm 0,7$  mK. Pentru crearea temperaturii  $PT_{Ga}$ , este utilizată celula model 5943. Metalul din celulă are o puritate de 99,99999 % (7N). Presiunea internă a argonului din celulă este de 85,0 kPa. Distanța de la fundul celulei până la suprafața metalului este 168 mm [45]. Incertitudinea de reproducere a temperaturii este  $\pm 0,1$  mK. Metoda de realizare a  $PT_{Ga}$ , dezvoltată este următoarea:

- ◆ Se imersează 1/3 din celulă în gheață fărâmițată pentru 30 minute;
- ◆ Se imersează 2/3 din celulă în gheață fărâmițată pentru 30 minute;
- ◆ După aceasta se imersează și restul celulei în gheață fărâmițată pentru 30 minute;
- ◆ Se introduce SPRT în canalul termometric a celulei;
- ◆ Se umple canalul termometric cu apă distilată;
- ◆ Se setează temperatură băii cu  $0,5$  °C sub punctul de topire pentru cel puțin 30 minute (temperatura în termostat fiind de  $29,26$  °C);
- ◆ Se modifică temperatura termostatului cu  $1$  °C mai mare decât PF și se menține 20 minute;
- ◆ Se introduce o tijă de cuarț în canalul termometric pentru 3 minute;
- ◆ Se setează temperatura cu  $0,1$  °C mai mare decât temperatura  $PT_{Ga}$ ;



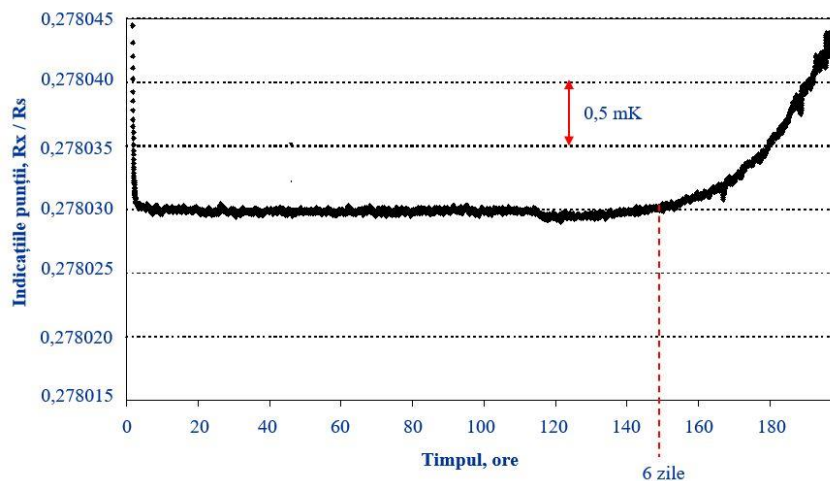
- ◆ SPRT este introdus în canalul termometric și după atingerea echilibrului termic (circa 1 oră) pot fi efectuate măsurările.

În urma îmbunătățirilor aduse etalonului, s-a implementat regimul automatizat (Figura 2.30).



**Fig. 2.29. Realizarea automatizată a temperaturii de topire a Ga**

Datorită purității înalte a metalului din celulă și a performanțelor instalației, s-a putut obține o perioadă de topire al galiului mai mare de 5 zile, cu o stabilitate de  $\pm 0,01$  mK (Figura 2.30).



**Fig. 2.30. Platoul de topire la instalația de realizare a  $PT_{Ga}$**

Metoda de topire este utilizată doar pentru  $PT_{Ga}$  iar celula nu trebuie să fie scoasă din calibrator din cauză că nu există suprarăcire.

### 2.5.6 Realizarea punctelor fixe de solidificare la ETN 02-12

Temperaturile de topire și solidificare pentru un metal ideal pur sunt identice. Cu toate acestea, odată cu introducerea impurităților în metal, echilibrul PS sunt de obicei ușor mai scăzute. Majoritatea impurităților provoacă o scădere a platoului de solidificare. Un metal cu o

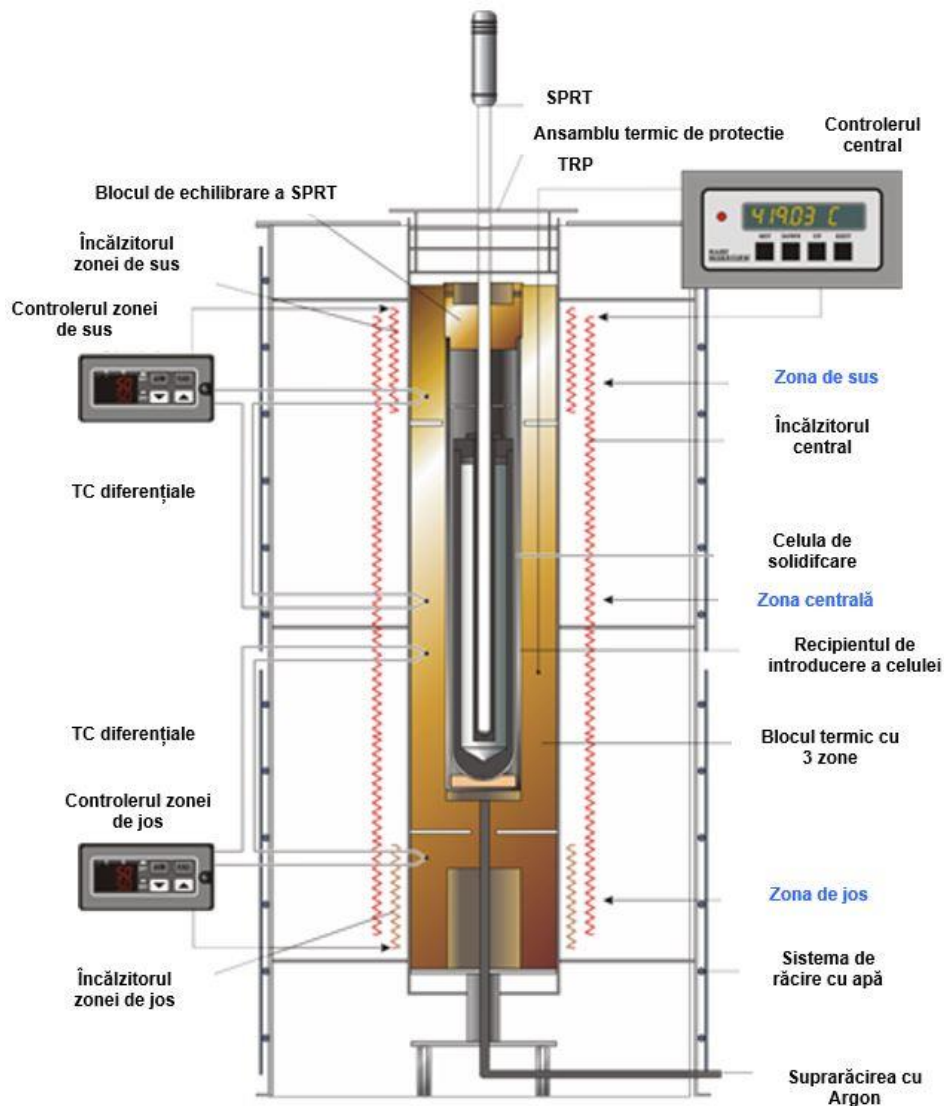
puritate înaltă se comportă foarte aproape de un metal ideal pur. Efectul impurității în punctul de echilibru poate fi calculat cu ajutorul primei constantei cryoscopice. Valorile ei și puritatea metalului, pentru celulele din componența etalonului, sunt prezentate în Tabelul 2.5 și Anexa 8.

**Tabelul 2.5. Constanta cryoscopică și impuritățile celulelor PS ale etalonului**

<b>Metalul</b>	<b>Prima constantă cryoscopică</b>	<b>Puritatea, %</b>	<b>Abaterea de la punctul lichidului pur, mK</b>
Indiu	0,00732/K	99,9999	-0,05
Staniu	0,00329/K	99,9999	-0,3
Zinc	0,00185/K	99,9999	-0,5
Aluminiu	0,00149/K	99,9999	-0,7
Argint	0,000891/K	99,9999	-1,1

Instalațiile pentru amplasarea celulelor reprezintă cuptoare tubulare verticale. Ele au rolul de a crea în jurul creuzetului cu metal o zonă de temperatură uniformă care, în timpul tranziției de fază solid/lichid, este menținută la o valoare cât mai apropiată de temperatura de solidificare. Durata palierelor de solidificare este un indicator al calității realizării PF. Palierile lungi oferă suficient timp pentru ca între metal și SPRT să se stabilească echilibrul termic și astfel să se efectueze măsurări de echilibru pe întreaga durată a solidificării/topirii. O durată scurtă a palierelor de solidificare este un indicator al existenței unor probleme cu anumite caracteristici termice ale mediului înconjurător celulei, cum ar fi o diferență importantă între temperatura PF și cea a cuptorului, sau prezența unor gradienti de temperatură excesiv de mari. Pentru a se asigura formarea corectă a interfeței solid/lichid, gradientii de temperatură trebuie să fie cât mai mici, pe toată lungimea metalului din celulă. De aceea pentru a crește calitatea PF realizate, etalonul a fost dotat cu cuptoare de înaltă performanță. Realizarea optimă a PF, necesită ca durata palierelor de solidificare/topire să fie de minim a 8 ore [43], [47]. Obținerea unor paliere atât de lungi presupune o anumită modalitate de încălzire/răcire și determinarea gradientul de temperatură

- ◆ Se introduce SPRT în canalul termometric a celulei amplasate în instalație (Figura 2.31);
- ◆ Se setează temperatura cuptorului la o valoare cu 5 °C mai mică de temperatura PF;
- ◆ Se menține minim 4 ore, pentru stabilizarea temperaturii în cuptor și în celula PF;
- ◆ SPRT este ridicat de la fundul celulei și se măsoară temperatura la fiecare 50 mm;
- ◆ Gradientul vertical de temperatură nu trebuie să depășească 0,05 °C.



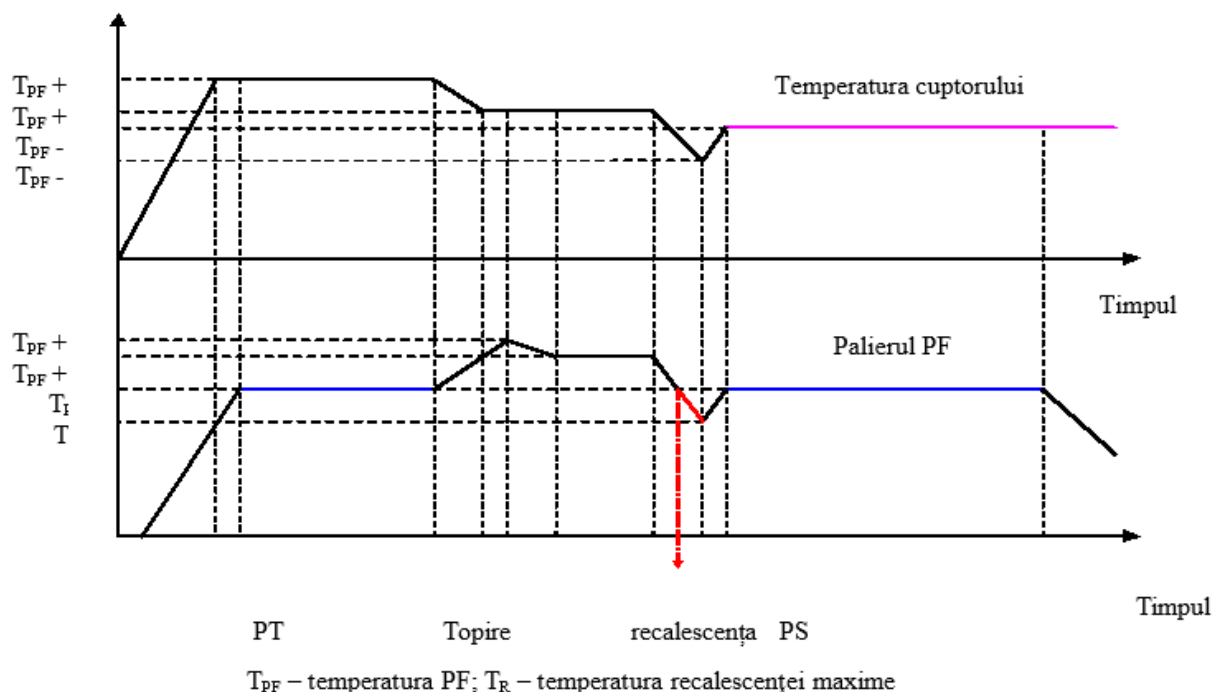
**Fig. 2.31. Instalațiile PS<sub>In</sub>, PS<sub>Sn</sub> și PS<sub>Zn</sub>**

Eroarea cuptorului nu este importantă. Cu toate acestea este necesar de a fi verificate pentru a se cunoaște abaterea de la valoarea nominală. Indicatoarele trebuie să fie corectate cu luarea în considerație a gradientului de temperatură, primit în timpul realizării PF. Precizia indicatorului trebuie să fie verificată după topirea completă a metalului. După determinarea gradientului de temperatură se realizează solidificarea metalului în următorul mod (Figura 2.32) [50]:

- ◆ Se setează temperatura cuptorului cu 2 °C peste temperatura PF și se lasă pe noapte;
- ◆ Se setează temperatura cuptorului cu 3 °C mai mică decât temperatura PF, cu o rată de scădere a temperaturii 0,1 sau 0,2 °C/minut;

- ◆ Când recalescența este observată, SPRT este scos din canalul termometric și este introdusă o tijă de cuarț pentru 1 minut (*In, Zn, Ag*) sau 2 minute (*Sn* și *Al*). Se creează astfel solidificarea dublă.
- ◆ Se setează cuptorul la o temperatură cu 1 °C mai mică de cea a PS.
- ◆ Pentru Sn, la care recalescența este mare (circa 1,5 °C) este necesar de imersat două tije de cuarț pentru a crea dubla solidificare cu menținerea fiecărei câte aproximativ 2 minute.
- ◆ SPRT este introdus în canalul termometric și după atingerea echilibrului termic (circa 1 oră) pot fi efectuate măsurările.

Pentru realizarea temperaturii 156,5985 °C, se utilizează celula SP<sub>In</sub> model 5904. Presiunea internă 84,80 kPa. Incertitudinea de reproducere a temperaturii ± 0,7 mK. Realizarea PS<sub>Sn</sub> (efectuată în celula model 5905) diferă de cea folosită pentru celelalte PS. Staniul are o suprarăcire mult mai mare decât celelalte metale și recalescența este întârziată. Când se încheie suprarăcirea, deoarece cuptorul este la rândul său mult suprarăcit, există o viteză mare a fluxului de căldură dinspre metal spre cuptor, care nu permite lichidului de la interfața exterioară să atingă temperatura liquidus. Incertitudinea de reproducere ± 0,5 mK.



**Fig. 2.32. Realizarea temperaturii de solidificare la etalon**

$PS_{Zn}$ , este realizat cu ajutorul celulei model 5906. Incertitudinea de reproducere  $\pm 0,9$  mK. Celula  $PS_{Al}$ , model 17672, este utilizată la reproducerea temperaturii de  $660,323$  °C. Înălțimea coloanei de metal este de 200 mm. Incertitudinea de reproducere a PS este 1,1 mK. Din componența etalonului face parte și instalația pentru realizarea  $PS_{Ag}$ , model 17673. Incertitudinea de reproducere a PS este 2,0 mK [54].

## 2.6 Cercetarea reproductibilității punctelor fixe din componența etalonului

Pe parcursul dezvoltării și modernizării etalonului, au fost realizate cercetări asupra tuturor părților componente. Dat fiind faptul că cercetările sunt destul de complexe, în acest capitol voi prezenta doar o parte din cercetarea instalației de reproducere a  $PS_{Al}$ . Odată cu dezvoltarea ETN 02-12, care să satisfacă atât cerințele economiei naționale cât și să corespundă criteriilor internaționale, un lucru important și indispensabil îl reprezintă cercetarea continuă a etalonului precum și a părților componente ale lui. Obiectivele care au stat la baza acestei cercetări [54]:

- ◆ Studiarea regimului de reproducere a temperaturii de solidificare al aluminiului;
- ◆ Studiarea regimurilor de menținere a temperaturii în instalația de solidificare;
- ◆ Determinarea deviației de la SIT-90 a temperaturii  $PS_{Al}$  reproduse;
- ◆ Îmbunătățirea PE, pentru diseminarea unității de temperatură reproduse;
- ◆ Participarea la comparații internaționale și demonstrarea capabilităților de măsurare.

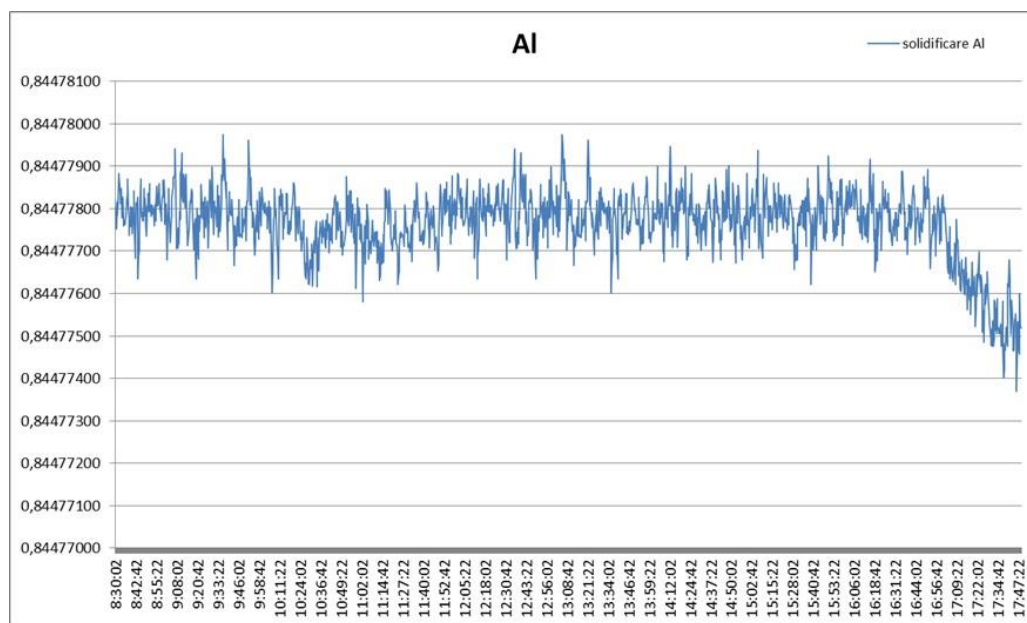
Fiecare dintre aceste obiective are la baza lui mai multe aspecte și particularități, ceea ce în final a și dus la dezvoltarea și modernizarea ulterioară a ETN 02-12. Pentru a calcula deviațiile ce pot apărea la diseminarea unității de temperatură, reprodusă cu ajutorului  $PS_{Al}$ , a fost realizat un studiu privind comportarea celulei în procesul de reproducere, fiind realizate următoarele:

- ◆ Efectuarea măsurărilor la diferite paliere de solidificare a metalului;
- ◆ Reproducerea palierelor în perioade diferite de timp;
- ◆ Utilizarea diferitor tipuri de SPRT.

Măsurările sau efectuat prin compararea rezistențelor relative  $W_{PF}$ , primite cu ajutorul SPRT în celula PF, la diferite paliere, realizate în diferite perioade de timp, și cu diferite termometre. În rezultatul cercetării au fost determinate (la fiecare palier) deviațiile temperaturii procesului de solidificare, realizată de celula PF, precum și incertitudinea extinsă a lor. Au fost cercetate și determinate pe cale experimentală următoarele caracteristici ale instalației:

- ◆ durata procesului de solidificare;
- ◆ variația temperaturii în prima jumătate a palierului de solidificare;
- ◆ gradientul de temperatură în canalul termometric.

Pentru determinarea duratei de solidificare precum și a gradientului de temperatură celula a fost introdusă în cuptor și s-a fixat durata fazei de transfer după stabilizare. Durata fazei de transfer trebuia să fie de minim 6 ore. Pentru o realizare optimală a PF și apropierea procesului în metal către unul termodinamic, durata palierului de solidificare trebuie să fie minim 10 ore. Rezultatele obținute la studiu sunt prezentate în Figura 2.34 [54].



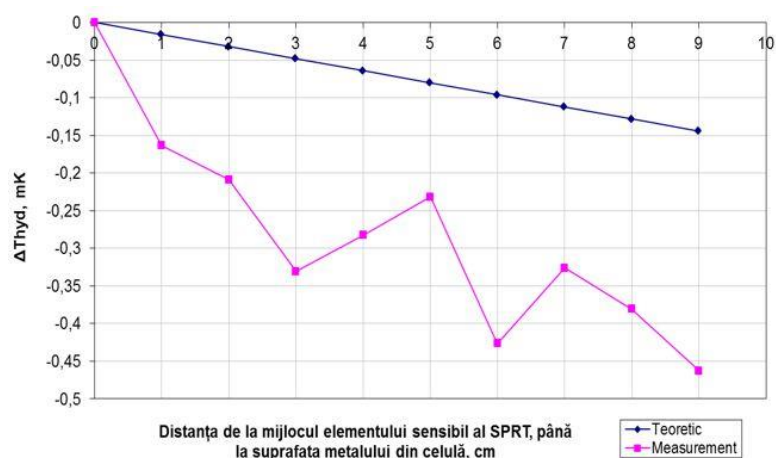
**Fig. 2.33. Durata procesului de solidificare a celulei  $PS_{Al}$**

Cu ajutorul SPRT a fost determinată variația temperaturii metalului în prima jumătate a procesului de solidificare. Variația temperaturii nu a depășit 0,7 mK. Pe durata solidificării metalului a fost determinată variația indicațiilor SPRT la ridicarea lui până la (30 ÷ 50) mm de la fundul celulei, cu un pas de 10 mm. Variația indicațiilor trebuia să corespundă modificării temperaturii, datorată modificării presiunii hidrostatice a coloanei de metal, cu adâncimea de imersie a SPRT.

**Tabelul 2.6. Rezultatele experimentale obținute ale presiunii hidrostatice**

Distanța de la fundul celulei, $h$	Rt ( $I = 0$ mA)	$\Delta R_{hyd}$	$h$	$dT/dh$	$\Delta T_{hyd}$	$\Delta T_{hyd}$
mm	$\Omega$	m $\Omega$	cm	mK/m	mK	mK
0,0	84,47716054	-0,0000264	16,50	0	0	-0,264
10,0	84,47714420	-0,0000248	15,50	-0,016	-0,1634	-0,248
20,0	84,47713967	-0,0000232	14,50	-0,032	-0,2087	-0,232
30,0	84,47712748	-0,0000216	13,50	-0,048	-0,3306	-0,216
40,0	84,47713230	-0,00002	12,50	-0,064	-0,2824	-0,200
50,0	84,47713735	-0,0000184	11,50	-0,08	-0,2319	-0,184
60,0	84,47711787	-0,0000168	10,50	-0,096	-0,4267	-0,168
70,0	84,47712792	-0,0000152	9,50	-0,112	-0,3262	-0,152
80,0	84,47712247	-0,0000136	8,50	-0,128	-0,3807	-0,136
90,0	84,47711428	-0,000012	7,50	-0,144	-0,4626	-0,120

Rezultatele experimentale ale  $dT/dh$ , sunt prezentate în Tabelul 2.6 și grafic în Figura 2.35.



**Fig. 2.34. Determinarea experimentală a efectului hidrostatic în  $PS_{Al}$**

Pentru o corectă reproducere a temperaturii celula trebuie să fie compatibilă cu cuptorul metrologic în care este imersată, realizând astfel un ansamblu ce se numește instalație de reproducere a temperaturii de solidificare a aluminiului. Deși la nivel internațional este o tendință de uniformizare a caracteristicilor tehnice a echipamentelor, totuși la moment este practic imposibilă realizarea interschimbabilității dintre diferiți producători. De aceea în componența instalației create, atât celula  $PS_{Al}$  cât și cuptorul metrologic, au fost selectate de la același producător. Pentru reproducerea temperaturii inițial am determinat gradientul de temperatură. Pentru aceasta au fost efectuate următoarele:

- am introdus SPRT în canalul termometric;
- am setat temperatura în cuptor cu 5 °C mai mică de temperatura PF;
- am menținut 4 ore această valoare pentru stabilizarea temperaturii în cuptor și celula PF;
- SPRT a fost ridicat cu 180 mm mai sus de fundul celulei și s-a înregistrat temperatura peste fiecare 50 mm;
- După fiecare mișcare și înainte de fiecare măsurare s-a așteptat 2 minute pentru stabilizare. Gradientul vertical de temperatură nu trebuia să depășească 0,05 °C.

După determinarea gradientului de temperatură a fost realizată solidificarea metalului din celulă în următorul mod:

- S-a setat temperatura cuptorului la o valoare a temperaturii cu 2 °C mai mare ca temperatura PF (pe durata întregii nopți).



- S-a setat temperatura cuptorului cu 3 °C mai mică decât temperatura PF, cu o rată de scădere a temperaturii 0,1 sau 0,2 °C/minut.
- Când recalescența a fost observată, SPRT a fost scos din canalul termometric și introdusă o tijă rece de cuarț pentru 2 minute. Se creează astfel solidificarea dublă.
- S-a setat cuptorul la o temperatură cu 1 °C mai mică de cea a PF.
- SPRT a fost reintrodus în canalul termometric și după atingerea echilibrului termic (circa 1 oră) pot fi efectuate măsurările.

Înainte de stabilirea corecției la valoarea temperaturii reproduse de instalație, a fost necesar ca celula să fie menținută în stare topită la o temperatură de (3 ÷ 5) °C mai sus de temperatura de solidificare, timp de minim 10 ore, pentru împrăștierea proporțională a impurităților în metal. Operațiile realizate au avut următoarea consecutivitate:

- SPRT a fost imersat și menținut 15 minute la temperatura de apropiată temperaturii PF.
- După aceasta SPRT a fost imersat în celula PF și după atingerea echilibrului termic s-a măsurat raportul rezistențelor la doi curenți diferiți.
- Timpul de menținere la fiecare curent a fost de 5 minute. Stabilitatea măsurărilor trebuia să fie nu mai mică de  $2 \cdot 10^{-6} \Omega$ .
- Variația indicațiilor în echivalent termic, timp de 5 minute, nu trebuia să depășească  $\pm 0,5$  mK, ceea ce indica atingerea echilibrului termic.
- Măsurarea rezistenței a fost efectuată în ambele direcții ale intensității curentului electric.

Rezultatele măsurărilor în  $PS_{AI}$  sunt prezentate în Tabelul 2.7.

**Tabelul 2.7. Rezultatele măsurărilor în  $PS_{AI}$**

<b>t(Rs) int/fin</b>	<b>I</b>	<b>Media aritmetică</b>	<b>Abaterea standard</b>	<b><math>\delta u_{instab}</math></b>	<b><math>u_A</math></b>	<b><math>u_A(PF)</math></b>
°C	mA			mK		mK
23,05	1,000	0,844767798	4,623E-06	5,148	1,46E-06	0,456
23,02	1,414	0,844768802	1,816E-06	1,903	5,74E-07	0,179
23,04	1,000	0,844768274	1,318E-06	1,173	4,66E-07	0,145
23,02	1,414	0,844769344	7,584E-07	0,833	2,68E-07	0,083
23,05	1,000	0,844779483	6,490E-06	6,964	2,05E-06	0,640
23,00	1,414	0,84477931	9,541E-07	0,895	3,01E-07	0,094
23,02	1,000	0,844775989	4,506E-06	4,412	1,42E-06	0,444
23,02	1,414	0,844773244	4,279E-06	4,911	1,35E-06	0,422
23,05	1,000	0,844774782	1,407E-06	1,211	4,44E-07	0,138
23,06	1,414	0,844774919	1,075E-06	1,073	3,40E-07	0,106

După finalizarea măsurărilor în  $PS_{AI}$ , au fost efectuate măsurările rezistenței în PTA (de asemenea la doi curenți de măsurare). Ulterior au fost determinate valorile rezistenței relative,  $W_r$ ,



din raportul valorilor măsurate în  $PS_{AI}$  și PTA, primite după introducerea corecțiilor datorate efectului de încălzire și presiunii hidrostatice. Rezultatele măsurărilor în PTA sunt prezentate în Tabelul 2.8.

**Tabelul 2.8. Rezultatele măsurărilor în PTA la cercetarea  $PS_{AI}$**

t(Rs) int/fin	I	Media aritmetică	Abaterea standard	$\delta u_{instab}$	$u_A$	$u_A(PF)$
°C	mA			mK		mK
23,05	1,000	0,25024885	7,662E-07	0,594	2,42E-07	0,061
23,02	1,414	0,250249874	8,473E-07	0,657	2,67E-07	0,067
23,04	1,000	0,250248562	7,465E-07	0,531	2,36E-07	0,059
23,02	1,414	0,250249518	5,045E-07	0,346	1,59E-07	0,040
23,05	1,000	0,250251594	1,577E-06	1,176	4,98E-07	0,125
23,00	1,414	0,250252157	7,656E-07	0,679	2,42E-07	0,061
23,02	1,000	0,250251117	5,950E-07	0,421	1,98E-07	0,050
23,02	1,414	0,250252077	7,310E-07	0,662	2,31E-07s	0,058
23,05	1,000	0,250250887	9,540E-07	0,602	3,01E-07	0,076
23,06	1,414	0,250252019	7,334E-07	0,647	2,31E-07	0,058

Rezultatele finale al cercetării la diferite paliere de măsurare și incertitudinea de tip A asociată acestor rezultate, sunt prezentate în Tabelul 2.9.

**Tabelul 2.9. Determinarea corecțiilor și a  $W_{AI}$  la diferiți curenți de măsurare**

Ciclu de măsurare	Punctul fix	$\delta Thyd, K$	$\delta Timp,$ $\delta Tiso, K$	$\Delta Rsh, \Omega$	$Wt$ (I = 0 mA)	$Wt$ (I = 1 mA)	$ua(Wt),$ mK
1	AI	0,000174	-1E-05	0,000102	3,37572	3,37571	0,498
	PTA	-0,00028	0,000739	0,0001			
2	AI	0,000174	-1E-05	9,56E-05	3,375725	3,375716	0,182
	PTA	-0,00028	0,000739	0,000107			
3	AI	0,000174	-1E-05	5,63E-05	3,375728	3,37572	0,662
	PTA	-0,00028	0,000739	-1,7E-05			
4	AI	0,000174	-1E-05	9,6E-05	3,375736	3,375712	0,617
	PTA	-0,00028	0,000739	-0,00027			
5	AI	0,000174	-1E-05	0,000113	3,375725	3,375711	0,199
	PTA	0,000174	-1E-05	0,000102			

## 2.7 Concluzii la capitolul 2

Contribuțiile la îmbunătățirea etalonului au permis ajustarea caracteristicilor metrologice la cerințele economiei naționale poate fi cu simplitate rezonabilă, modernizat pe viitor, inclusiv prin lărgirea domeniului de măsurare. La etalonul creat, au fost efectuate îmbunătățiri, atât de ordin tehnic, ce au dus la lărgirea intervalului de măsurare, cât și de ordin metrologic, ceea ce a

permis îmbunătățirea procesului de măsurare și minimizare a incertitudinilor de diseminare a unității de temperatură. Ultimele îmbunătățiri o reprezintă cercetarea și includerea în componența etalonului a instalațiilor  $PT_{Hg}$ ,  $PS_{Al}$  și  $PS_{Ag}$ . În urma cercetărilor efectuate a fost posibilă realizarea unui studiu amplu asupra instalațiilor de reproducere și diseminare a unității de temperatură, drept exemplu fiind prezentate rezultatele în  $PS_{Al}$ .

Dat fiind faptul că concomitent cu dotarea etalonului cu  $PS_{Al}$ , în cadrul COOMET erau în derulare comparare pe acest domeniu, și a fost acceptată aderarea și a INM, a fost posibilă realizarea comparării și în acest punct fix. Ca rezultat a fost posibilă validarea în practică a temperaturii realizate, lucru soldat cu demonstrarea și publicarea capabilităților de măsurare până temperatura de 660 °C. Este necesar de specificat faptul că în urma cercetării și comparării ulterioare, s-a putut demonstra funcționalitatea instalației de reproducere a temperaturii de solidificare a Al (660,323 °C) [54].

### 3 DISEMINAREA UNITĂȚII DE TEMPERATURĂ DE LA ETALON

Preluarea unității de măsură a temperaturii, de la alte etaloane, reproducerea ei cu ajutorul etalonului național descris în această lucrare, precum și diseminarea unității către beneficiari, este posibilă doar prin efectuarea de măsurări. Aceste măsurări sunt realizate prin intermediul etalonării SPRT și TC, în PF ale SIT-90, fie etalonării nemijlocit a celulelor de PF. În acest capitol sunt descrise mai detaliat la SPRT, care sunt folosite pentru a aproxima temperatura în SIT-90.

#### 3.1 Rolul termometrelor cu rezistență din platină în SIT-90

SPRT este echipamentul specificat în SIT-90 [7], drept MM de interpolare într-un interval mare de temperaturi (13,8033 K ... 961,78 °C), iar mărimea care ne interesează nu este rezistența,  $R(T_{90})$ , ci raportul rezistențelor  $W(T_{90})$  [70]. Definirea temperaturii  $T_{90}$  în funcție de  $W(T_{90})$  exclude necesitatea unor măsurări de înaltă exactitate a rezistenței electrice. Există și alte avantaje ale folosirii raportului  $W(T_{90})$  ca variabilă. Acestea provin din relativa insensibilitate a  $W(T_{90})$  la variațiile rezistenței, datorate tensiunilor mecanice precum și contaminării sau oxidării firului din platină. Pentru a fi acceptat SPRT trebuie să fie realizat din platină pură, fără tensiuni mecanice și să îndeplinească următoarele condiții [49], [56]:

$$W(29,7646 \text{ °C}) \geq 1,11807 \quad (3.1)$$

$$W(-38,8344 \text{ °C}) \leq 0,844235 \quad (3.2)$$

$$W(961,78 \text{ °C}) \geq 4,2844 \quad (3.3)$$

Îndeplinirea condițiilor date creează premisele pentru obținerea unor caracteristici apropiate pentru diferite tipuri de SPRT-uri.

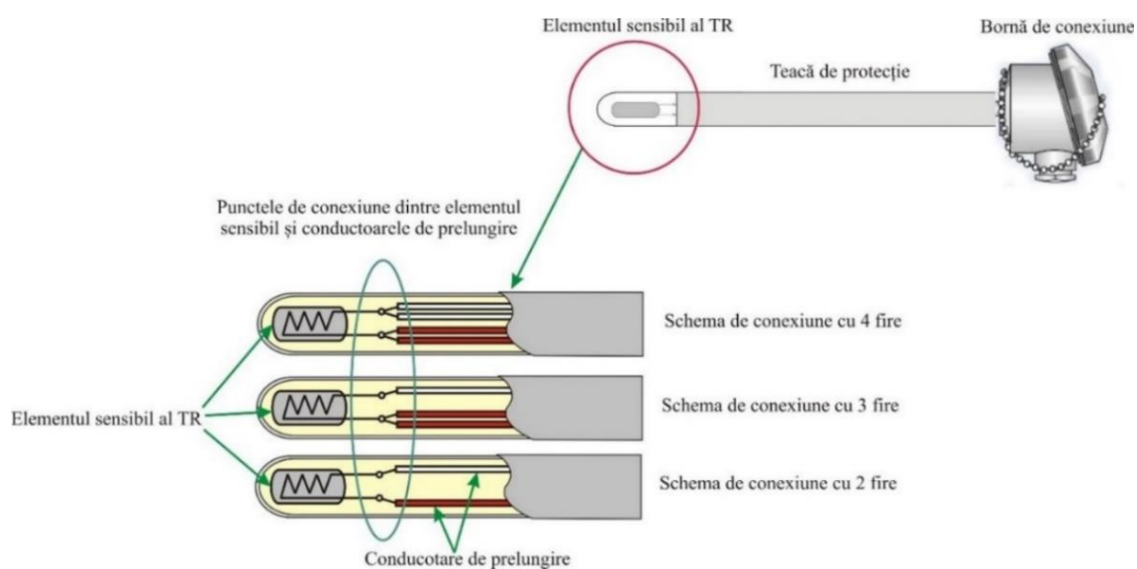
#### 3.2 Clasificarea și principiul de funcționare a SPRT

Cerințele termometriei la temperaturi joase sunt diferite de cele la temperaturi înalte, iar pentru acoperirea întregului domeniu, sunt utilizate mai multe tipuri constructive, fiind formate dintr-un element sensibil (din platină de înaltă puritate) și din conductoare interne de prelungire, montate într-o teacă de protecție. SPRT ce au teci de protecție transparente, pot fi afectate de lumina naturală sau artificială, de aceea, suprafața exterioară a tecii este întunecată pentru a inhiba acest efect. În dependență de ordinul de exactitate, SPRT pot fi de ordinul I sau II (Tabelul 3.1).

**Tabelul 3.1. Clasificarea termometrelor cu rezistență din platină etalon**

Domeniul de temperaturi	Domeniul de temperaturi, °C	Rezistența nominală, Ω	Ordinul de exactitate	Instabilitatea, nu mai mare	
				la 0,01 °C	la (-259,35) °C
SPRT pentru temperaturi joase	(-260) ÷ 100	10; 25; 50	1	±0,002	±0,003
			2	±0,004	±0,006
SPRT pentru temperaturi medii	0 ÷ 660	25; 50; 100	1	±0,001	-
			2	±0,002	-
SPRT pentru temperaturi înalte	420 ÷ 1084	0,25; 0,6; 1,0; 2,5	1	±0,002	-
			2	±0,005	-

Conductoarele externe de prelungire, permit conectarea SPRT la echipamentul de măsurare, prin mai multe scheme de conexiune (Figura 3.1) [75], [77].



**Fig. 3.1. Schema de conexiune a termometrelor cu rezistență**

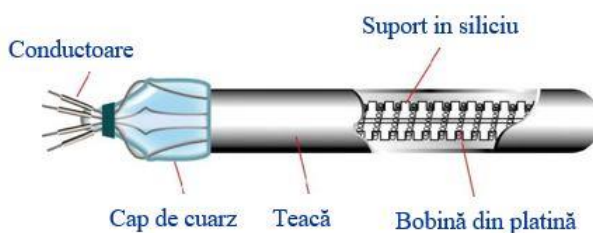
Firul de platină pentru elementele sensibile SPRT-uri este împletit, pentru a fi mai ușor de manipulat. Înfașurarea este de obicei bifilară, însă se folosesc și alte configurații (cu inductanță mai mică), care este importantă pentru SPRT ce urmează să fie utilizat în circuite de măsurare în curent alternativ (reduce sensibilitatea SPRT la interferențele electromagnetice). Elementul sensibil trebuie să fie fără tensiune pe o structură care este realizată din siliciu curat, fără margini aspre sau ascuțite. Ca urmare, un SPRT bine proiectat și fabricat, nu prezintă histerezis în timpul ciclurilor termice. Ulterior elementul sensibil este conectat în interiorul învelișului cu patru cabluri de platină (două pentru trecerea curentului și două pentru detectarea tensiunii). Acest lucru permite o măsurare a rezistenței cu adevărat pe patru fire, în care efectele rezistenței conductoarelor sunt eliminate. Constrângerile mecanice, electrice și termice fac ca nici un SPRT să nu poată fi utilizat pe tot intervalul de temperaturi [62]. Astfel putem deosebi trei tipuri distincte de SPRT:

- ◆ **SPRT pentru temperaturi joase** - numite și *Capsule-type*.
- ◆ **SPRT pentru temperaturi medii** - denumite *Long-stem* (cu tijă lungă).

Ambele tipuri au de obicei o rezistență de aproximativ  $25 \Omega$  la PTA, ceea ce dă o sensibilitate nominală de circa  $0,1 \Omega/K$ . La un curent de 1 mA, efectul de auto-încălzire este  $(0,2 \div 4) \text{ mK}$ .

- ◆ **SPRT pentru temperaturi înalte** - denumite *High-temperature*, reprezintă SPRT cu tijă lungă care sunt utilizate la temperaturi de până la  $962 \text{ }^\circ\text{C}$ .

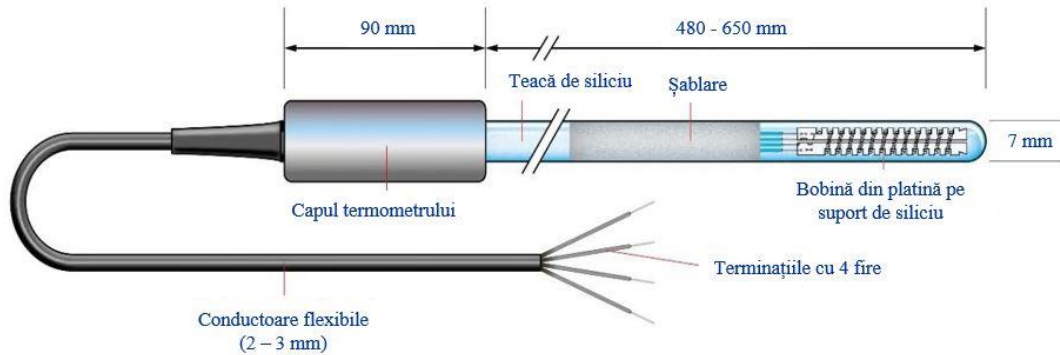
SPRT (Figura 3.2) tip capsulă (CSPRT), sunt utilizate în mod obișnuit între  $13,8 \text{ K}$  și  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , dar uneori până la  $156 \text{ }^\circ\text{C}$ . Elementul sensibil este montat pe un izolator și introdus în înveliș, format dintr-un tub de platină sau de sticlă cu un diametru de aproximativ 5 mm, cu un capăt închis. Cele patru fire de platină ies printr-un sigiliu de sticlă la capătul deschis al tecii. Conexiunile pot fi realizate cu ajutorul unui aparat de lipit obișnuit, însă trebuie să se evite tensionarea firelor în locul în care acestea ies din sticlă. O soluție obișnuită constă în legarea cablurilor izolate între ele deasupra părții superioare a capsulei. Pentru a asigura o bună cuplare termică între fir și înveliș, capsula este umplută cu heliu gazos, la o presiune de circa 30 kPa la temperatura camerei [14].



**Fig. 3.2. SPRT tip capsulă de  $25 \Omega$**

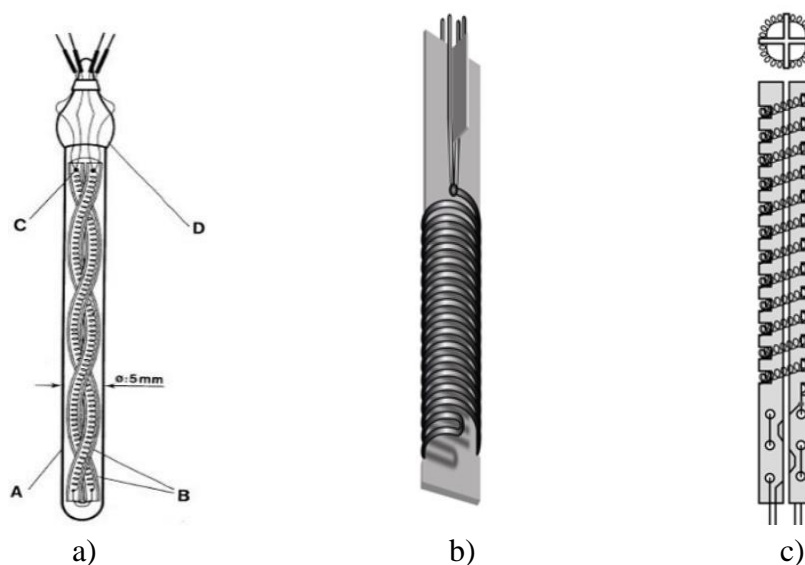
Utilizarea CSPRT-urilor la temperaturi mai mari de 30 °C este limitată de scurgerile electrice în sigiliul de sticlă, în special dacă suprafața este contaminată. Din cauza acestor limitări, CSPRT-urile nu pot fi recoapte, astfel încât orice modificare a rezistenței datorată unui șoc mecanic sau a altor influențe determină efectiv o schimbare permanentă a rezistenței CSPRT.

Termometrele tip tijă (LSPRT) se folosesc între (-189,3442) și 660,323 °C (Figura 3.3) [14].



**Fig. 3.3. LSPRT de 25 Ω**

Elementul sensibil este un fir de platină cu diametru de circa 0,1 mm, care poate fi înfășurat în diferite moduri. Elementul înfășurat este plasat în tub de siliciu topit cu o lungime de (480 ÷ 650) mm și un diametru exterior de până la 8 mm. Tubul este sablat sau înnegrit de-a lungul unei părți pentru a reduce transferul de căldură prin radiație, între senzor și cap la temperatura camerei. Partea din față a senzorului este de obicei realizată din siliciu topit. În Figura 3.4 sunt prezentate cele mai frecvent utilizate modele constructive ale senzorului. Deoarece plasticitatea platinei crește brusc la temperaturi peste 200 °C, senzorul trebuie să aibă un design care să împiedice alunecarea bobinei și să provoace scurt-circuitarea spirelor, care sunt de obicei, ținute la distanță. În unele modele, conductorii pot fi plasați în capilare, separate de siliciu topit pentru a preveni scurt-circuitarea. Discurile de siliciu reduc de asemenea convecția în interiorul termometrului.



- a) SPRT cu bobina de platină așezată în spirele elicoidale ale unei plăci răsucite ( $R_{PTA} = 25 \Omega$ );
- b) SPRT cu bobină de platină bifilară susținută pe o placă de siliciu crestată ( $R_{PTA} = 0,25 \Omega$ );
- c) SPRT cu bobina de platină așezată în creștături într-o cruce de siliciu ( $R_{PTA} = 25 \Omega$ ).

**Fig. 3.4. Forme ale elementelor sensibile ale SPRT**

Pentru a se asigura că învelișul SPRT este etanșat ermetic la capul de unde ies firele de platină, se folosesc garnituri de etanșare, ce sunt concepute pentru a se lipi de firele de platină și sunt formate din straturi de sticlă cu coeficienți de dilatare termică liniari, care să se potrivească cu cel al platinei (în punctul în care garnitura se unește cu firul) și cu cel al siliciului topit (în punctul în care se unește cu învelișul). Învelișul LSPRT este umplut cu un amestec de gaz inert și oxigen la o presiune de circa 2 kPa. Nivelul scăzut de oxigen limitează formarea peliculei de oxid pe suprafața firului. SPRT pentru temperaturi înalte (HTSPRT) sunt utilizate până la  $PS_{Ag}$  (961,78 °C). Designul lor (Figura 3.4, b) este asemănător cu cel al LSPRT, cu excepția că se

utilizează senzori cu rezistență mai mică, pentru a reduce efectele scurgerilor electrice la temperaturi peste  $PS_{Al}$ . La temperaturi care se apropie de  $PS_{Ag}$ , conductivitatea electrică a formatorilor de siliciu topit și discurile, care alcătuiesc componentele izolatoare ale SPRT, devine apreciabilă. Efectele de șuntare a sensorului conduc la erori de câteva zeci de mK, însă prin reducerea rezistenței nominale la  $0,25 \Omega$ , se reduce influența șuntării nedorite. Curentul de  $(5 \div 10)$  mA parțial compensează rezistența scăzută și pierderea sensibilității. Lungimea mai mică a firului și diametrul mai mare ( $0,3 \div 0,5$  mm) are efecte benefice [61]. În primul rând, îmbunătățește stabilitatea structurală a elementului sensibil, împotriva diferenței mari dintre dilatarea termică a siliciului și a platinei. Dilatarea termică diferențială înseamnă că trebuie lăsat un spațiu (circa 1 cm) în partea inferioară a tecii, atunci când SPRT este rece, pentru a permite firelor din platină să se dilate. Un al doilea avantaj este că reduce raportul suprafață/volum al sârmei, ceea ce reduce contaminările și face ca SPRT să fie mai stabil. Curățirea învelișului și prevenirea contaminării, sunt esențiale pentru fiabilitatea pe termen lung [62].

### 3.3 Mentenanța SPRT din componența etalonului național

Din componența etalonului național fac parte mai multe modele de SPRT-uri atât pentru temperaturi joase și medii (model Fluke 5681 și 5698), cât și pentru temperaturi înalte (model Isotech 96178). Amestecul de gaze și etanșarea lor, sunt esențiale pentru o perioadă mai îndelungată de funcționare. De aceea SPRT-urile sunt concepute în așa fel încât să fie echilibrate pentru prevenirea oxidării sau contaminării (Figura 3.5).



**Fig. 3.5. Conectarea conductoarelor de legătură**

Construcția de etanșare este necesară pentru a menține o barieră solidă împotriva atmosferei pe o gamă largă de temperaturi. Aceasta se obține prin faptul că conductoarele din platină sunt scoase prin câteva straturi diferite de sticlă de siliciu, pentru a se potrivi eficient cu coeficientul de expansiune al firului de platină. Elementul sensibil al SPRT este realizat din fir subțire din platină cu diametrul de  $0,07$  mm [32], care este bobinat și susținut într-o pereche de tuburi răsucite. Această construcție are scopul de a elimina tensiunile mecanice, și permite firului să se dilate și să se contracte la încălzire sau răcire. Dacă firul de platină nu ar fi liber, rezistența SPRT nu ar depinde doar de temperatură, ci și de tensiunea mecanică rezultată din dilatarea diferită a platinei față de suport. Pe de altă parte, lipsa unui suport mecanic rigid face ca firul să



poată fi tensionat prin șocuri sau vibrații mecanice. SPRT sunt prevăzute cu patru conductoare de ieșire, ceea ce permite efectuarea de măsurări prin care se elimină rezistența conductoarelor de legătură. Deoarece joncțiunile dintre senzor și conductoare sunt parte a rezistorului măsurat, cei din urmă sunt realizați de asemenea din platină de înaltă puritate și au lungimea de aproximativ 8 mm. Alte patru fire, realizate tot din platină, prelungesc circuitul electric prin teaca de protecție și sunt conectați, prin sudură, cu firele externe din cupru, în mânerul montat la extremitatea superioară a SPRT [32]. Una dintre principalele probleme în utilizarea SPRT la temperaturi înalte este izolația electrică. La SPRT model 96178, suportul pentru firul din platină este realizat dintr-un cuarț ultra pur utilizat în industria semiconductoare, având proprietăți izolatoare foarte bune. Dar nici cuarțul nu asigură o izolație absolută la temperaturi înalte. Efectul oricărei pierderi de rezistență asupra măsurării, poate fi modelat printr-o rezistență de pierdere în paralel cu rezistența senzorului. Rezistența totală a ansamblului,  $R_{total}(t)$ , este:

$$\frac{1}{R_{tot}} = \frac{1}{R_t} + \frac{1}{R_{iz}} \quad (3.4)$$

unde:  $R_t$  - rezistența termometrului;  $R_{iz}$  - rezistența izolației (în ideal,  $R_{iz}$  este infinită).

Soluția adoptată a fost să se reducă rezistența senzorului astfel încât rezistența șuntului să producă un efect mai mic. Valoarea nominală de 0,25  $\Omega$ , a permis folosirea unui fir din platină mai gros pentru senzor, ceea ce mărește durata de viață și minimizează dritul.

SPRT-urile sunt instrumente delicate. Șocurile, vibrațiile sau orice altă formă de accelerare pot face ca firul să se îndoie între și în jurul suporturilor sale, producând tensiuni și deteriorări mecanice. S-a observat că o manipulare neglijentă a unui SPRT poate crește rezistența acestuia în PTA până la 0,1 K, timp de un an. Nu este posibil ca firul din platină să fie susținut rigid într-un suport și în același timp, să fie liber să se dilate sau să se contracte. Ca urmare șocurile, vibrațiile sau orice altă formă de accelerație între punctele de susținere ale firului din platină pot provoca încovoierea lui, rezultând, astfel, tensiuni mecanice care îi schimbă caracteristica rezistență/temperatură. Tensiunile mecanice pot determina creșterea valorilor raportului  $W_t$  la temperaturi sub 0 °C și respectiv micșorarea lor la temperaturi de peste 0 °C. Când un SPRT este lovit ușor de o suprafață rigidă, dacă zgomotul produs prin contact este perceptibil, lovitură va determina modificarea rezistenței SPRT, chiar dacă teaca rămâne intactă. Variația va fi pozitivă, astfel că, pentru un SPRT de 25,5  $\Omega$ , creșterea la PTA va fi de la 1  $\mu\Omega$  până la 100  $\mu\Omega$  (echivalentă cu 1 mK). SPRT care au primit în mod repetat astfel de lovituri pe durata unui an au o valoare mai mare a rezistenței (în PTA poate ajunge la 0,1 °C) [13].

Variații similare pot apărea dacă SPRT este utilizat într-un termostat care transmite vibrații sau dacă este ambalat necorespunzător în timpul transportării. În cazul în care SPRT

trebuie să fie transportat, acesta trebuie mai întâi să fie plasat într-un container rigid căptușit cu un material moale care se conformează formei termometrului și îl protejează de șocuri mecanice. În cazul nerespectării condițiilor date SPRT poate fi deteriorat (în Figura 3.6 termometrul a fost deteriorat de un șoc mecanic în timpul manipulării și datorită vibrațiilor) [67].



a) datorată șocului



b) datorată vibrațiilor

**Fig. 3.6. Deteriorarea SPRT**

Pentru a menține integritatea, SPRT din componența etalonului, sunt transportate numai ca bagaj de mână, împachetate corespunzător.

### **3.3.1 Aplicarea tratamentului termic termometrelor**

Variațiile provocate de utilizarea SPRT la temperaturi înalte, sunt dificile de estimat cantitativ, fiind dependente de mai mulți factori. Majoritatea SPRT-urilor pentru temperaturi joase și medii sunt supuse recoacerii în timpul fabricației la 480 °C sau 675 °C. Dacă această recoacere nu a fost corespunzătoare atunci utilizarea lor chiar și la temperaturi mai mici de 480 °C poate provoca variații ale rezistenței. Aplicarea unui tratament de recoacere duce la micșorarea rezistenței și respectiv creșterea  $W_t$ . Acest proces are și unele aspecte benefice, dat fiind faptul că SPRT tinde să revină la starea pe care a avut-o în cursul etalonării inițiale.



**Fig. 3.7. Cuptorul de recoacere a SPRT, model 9117 de la etalon**

În cadrul etalonului pentru recoacere se folosește cuptorul model Fluke 9117 (Figura 3.7) [46], metoda de recoacere fiind următoarea:

- Se introduce SPRT în cuptor aflat la 480 °C și se recoace timp de patru ore;
- Se scoate termometrul din cuptor și se lasă să se răcească natural la temperatura camerei.

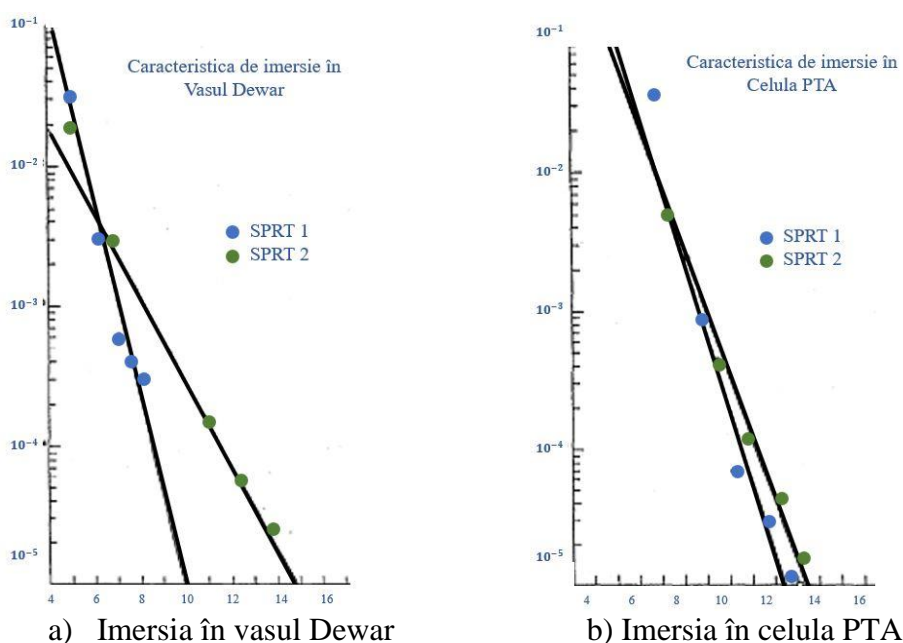
Dificultățile prezentate mai înainte sunt mai accentuate sau chiar accelerate atunci când termometrele sunt folosite la temperaturi mai mari de 500 °C. Procedura de recoacere stabilită la etalon, la temperaturi înalte constă în următoarele [52], [77]:

- Se introduce lent termometrul în cuptorul aflat la temperatura de 500 °C;
- Se ridică temperatura cuptorului la 675 °C și se menține cuptorul la 675 °C timp de o oră;
- Se scade temperatura cuptorului la 500 °C cu o viteză de 100 °C/oră;
- Când temperatura ajunge la 500 °C, SPRT se scoate răcește la temperatura camerei.

Răcirea în două trepte inclusă în această metodă permite să elimine înghețarea eventualelor defecte cristaline produse la temperaturi înalte.

### **3.3.2 Cercetarea adâncimii optime de imersie a termometrelor**

Imersia SPRT utilizate la ETN 02-12, reprezintă una dintre principalele dificultăți la măsurări de înaltă exactitate. Contactul termic dintre senzor și mediul de măsurare, radiația prin teaca de protecție, conducția de-a lungul tecii și a conductoarelor interne, impun o necesitatea unei imersii relativ mari, în mediul a cărui temperatură se măsoară. Pentru determinarea imersiei optime, au fost realizate măsurări la două adâncimi diferite, mediul de lucru fiind menținut la o temperatură constantă. Dacă cele două valori nu sunt în acord, înseamnă că există o problemă de imersie. Verificarea imersiei optime este o problemă simplă numai dacă temperatura este uniformă de-a lungul părții imersate a SPRT și este constantă în timp. Deși par simple, aceste cerințe sunt greu de realizat. În Figura 3.8 (a) este prezentată diferența,  $\Delta t$ , dintre temperatura mediului de măsurare și cea indicată de două SPRT-uri, având teci din materiale diferite.



**Fig. 3.8. Caracteristicile de imersie pentru 2 SPRT tip tijă**

Se poate observa că la SPRT 1,  $\Delta t$  se micșorează de circa 10 ori la fiecare imersare de circa 3 cm. Pentru SPRT 2, micșorarea de 10 ori a  $\Delta t$  se produce la o imersie suplimentară de numai 1,4 cm. Astfel, dacă eroarea datorată imersiei trebuie să fie mai mică de 0,03 mK, diferența de temperatură dintre SPRT și termostat trebuie să fie redusă cu circa 6 ori și, prin urmare termometrele trebuie să fie imersate în termostat de 6 ori valorile menționate, adică un total de 19,8 cm și, respectiv, de 8,4 cm. Din cauza naturii logaritmice a dependenței, imersia necesară (pentru exactitatea dată) depinde puțin de temperatură (de exemplu, dacă temperatura exterioară diferă cu 250 °C, și nu cu 25 °C, de cea a mediului care urmează să fie măsurat, este nevoie doar de o imersie suplimentară de circa 3 cm). De asemenea, dacă temperatura exterioară

diferă cu numai 2,5 °C, este necesară o imersie mai mică cu numai circa 3 cm. Astfel se explică de ce este atât de dificil să se facă măsurări exacte la temperaturi înalte [63].

Uniformitatea necesară este mult mai mare decât ne-am aștepta. Presupunând că aceeași imersie de 3 cm ar fi necesară pentru fiecare factor de 10 în  $\Delta t$ , este evident că o diferență de temperatură de 0,01 °C la o distanță de circa 6 cm de elementul sensibil va produce aceeași eroare ca și o diferență de 1 °C la o distanță de circa 12 cm. Din această cauză, la PS<sub>Ag</sub> utilizarea învelișurilor *heat-pipe* în cuptoare este atât de avantajoasă. Ele asigură regiuni întinse de temperatură destul de uniforme. În Figura 3.8 (b) sunt reprezentate caracteristicile de imersie pentru aceleași două SPRT, dar într-o celulă de PTA. Caracteristicile de imersie ale ambelor termometre s-au schimbat, dar în mod deosebit cea a SPRT 2. Cauza principală o reprezintă creșterea rezistenței termice radiale dintre termometru și interfața apă/gheață a celulei PTA. Stratul de apă care înconjoară termometrul în interiorul tubului central al celulei și peretele de sticlă al tubului central contribuie la creșterea rezistenței termice. Problema imersiei ar fi și mai dificilă dacă spațiul dintre tub și SPRT ar fi umplut cu aer și nu cu apă [57].

Din acest studiu, putem deduce că, la temperaturi medii, imersia necesară depinde de conductivitatea termică radială (dintre SPRT și mediul a cărui temperatură se măsoară, dar și dintre elementul sensibil și teacă). Această conductivitate radială este proporțională cu auto-încălzirea care rezultă din curentul de măsurare. Deși la temperaturi mai înalte decât temperatura camerei adâncimea de imersie necesară crește inițial cu temperatura, un maximum este atins la temperaturi cuprinse între 400 °C și 500 °C [60].

### 3.3.3 *Devitrificarea sticlei de cuarț a SPRT*

Învelișurile LSPRT-urilor și HTSPRT-urilor sunt de obicei fabricate din sticlă de siliciu care este în mare măsură impermeabilă la majoritatea contaminanților. Cu toate acestea, există anumiți contaminanți, care fac ca siliciul să revină la starea cristalină (la fel ca și cuarțul, care este forma cristalină naturală a siliciului), ceea ce reprezintă o tranziție ireversibilă. În starea sa devitrificată, siliciul este de culoare albă lăptoasă, foarte fragilă și permeabilă la gaze. Devitrificarea tinde să se producă la temperaturi ridicate, de aceea înainte de a utiliza SPRT-urile cu înveliș de siliciu la temperaturi de peste 100 °C, acestea trebuie curățate cu etanol și uscate cu hârtie. Curățarea cu acid azotic diluat urmată de spălare cu apă curată este, de asemenea adecvată. Acest lucru este deosebit de important pentru utilizarea HTSPRT-urilor peste 660 °C. Aceasta servește la îndepărtarea tuturor urmelor de amprente care, în caz contrar, ar declanșa devitrificarea la temperaturi ridicate. Primele urme de devitrificare a suprafeței exterioare a învelișului trebuie îndepărtate prin sablare cu pulbere de alumina pentru a opri procesul.

Protecția împotriva contaminării și împotriva devitrificării învelișului este mai dificilă la temperaturi mai ridicate [53].

### **3.4 Influența factorilor externi asupra calității măsurărilor cu SPRT**

#### **3.4.1 Oxidarea conductoarelor de platină**

Pentru a îmbunătăți cuplajul termic dintre elementul sensibil și teaca de protecție, învelișurile SPRT sunt umplute cu un gaz inert. În trecut, aerul uscat era utilizat pe scară largă, dar în prezent gazul constă în principal dintr-un amestec de un gaz inert, adesea argon sau heliu, cu o presiune parțială de oxigen între 2 kPa și 10 kPa. Un conținut de oxigen de cel puțin 1 kPa este necesar pentru a preveni contaminarea elementului sensibil cu impurități metalice reduse din oxizi. Pe de altă parte, efectele asociate cu oxidarea platinei determină modificări de histerezis ale rezistenței SPRT. Acest efect depinde de presiunea parțială a oxigenului, temperatura de funcționare, prezența impurităților și dimensiunea și orientarea cristalelor [14]. Pentru a le reduce, conținutul de oxigen trebuie să fie cât mai mic (circa 2 kPa). Până la 350 °C se formează mai puțin de un monostrat de oxid. Viteza de formare este lentă, fiind doar detectabilă după o oră la 200 °C, și continuă să progreseze după mai multe zeci de ore la 300 °C. În saturație, echivalentul în funcție de temperatură al acestui efect se ridică la aproximativ 2 mK (la SPRT de 25 Ω). La temperaturi mai ridicate, oxizii bidimensionali se disociază. La temperaturi de până la aproximativ 550 °C, un strat de suprafață tridimensional se poate propaga mai adânc în sârmă, aparent limitat doar de difuzie și fără semne de saturație. Echivalentul în temperatură al variației rezistenței poate ajunge la 10 mK sau mai mult și depinde de perioada de tratare termică. Acest efect depinde de asemenea, de presiunea parțială a oxigenului din gazul de schimb, atât rata de oxidare cât și temperatura de disociere scad odată cu scăderea presiunii parțiale [13]. Studiile efectuate de Berry (1980, 1982a, 1982b), de Sakurai și Tamura (2011) arată că formarea oxidului tridimensional poate fi suprimată prin aplicarea unor presiuni parțiale de oxigen de câțiva kPa [59]. Tratarea termică a SPRT la 600 °C sau mai mult va determina formarea oxidului tridimensional și ar trebui să restabilească în mare măsură SPRT. Cu toate acestea, un tratament termic prelungit pentru perioade foarte lungi (mai mari de 10 ore) poate fi necesar, iar în unele SPRT-uri, efectul poate fi dificil de suprimat.

Atunci când apar efecte de oxidare în SPRT-uri, modificarea  $W(T_{90})$  este mult mai mică decât cea a lui  $R(T_{90})$ . Acest lucru este cauzat de faptul că oxidarea și disocierea modifică secțiunea transversală a firului de platină, în timp ce rezistivitatea rămâne neschimbată. Principala dificultate pentru o precizie ridicată este că măsurătorile  $R(T_{90})$  și  $R_{PTA}$ , utilizate pentru calculul  $W(T_{90})$  trebuie să corespundă aceleiași stări de oxidare și, prin urmare,  $R_{PTA}$

trebuie să fie măsurat frecvent dacă oxidarea provoacă deviații substanțiale. O atenție deosebită poate fi necesară atunci când SPRT trece de la o stare de oxidare la un interval de temperatură de disociere [59]. Din fericire, problema poate să fie eliminată complet prin controlarea presiunii parțiale a oxigenului din gazul de umplere la construcția termometrelor. Această presiune trebuie să fie mai mică de 3 kPa pentru a reduce problema oxidării la proporții neglijabile dar, pe de altă parte, nu trebuie să fie mai coborâtă de 1 kPa, pentru a se preîntâmpina contaminarea senzorului cu impurități metalice disociate din oxizii lor. Deci o presiune parțială a oxigenului de 2 kPa este un compromis excelent, care satisface ambele cerințe.

### **3.4.2 Impuritățile conductoarelor de platină**

Într-un conductor de metal ideal, rezistența electrică este cauzată în principal de împrăștierea electronilor din cauza mișcării termice a atomilor de metal. Dispersia suplimentară a electronilor cauzată de impurități, generează contribuții suplimentare la rezistența electrică [13]. Impuritățile pot proveni din mai multe surse (producția firului, inclusiv purificarea insuficientă a platinei, contaminarea în timpul pregătirii elementului sensibil sau al producției SPRT) și provoacă modificări ireversibile în relația rezistență - temperatură a SPRT-urilor, ceea ce reprezintă o cauză principală a deviației pe termen lung. De asemenea, impuritățile pot proveni din învelișuri după ce termometrul este asamblat, prin difuzie, în special din învelișurile metalice, la temperaturi de peste 450 °C. Unele impurități pot difuza prin tecile de siliciu la temperaturi de peste 900 °C.

Pentru termometrele utilizate la temperaturi sub 450 °C, deriva pe termen lung este de obicei mică (sub 1 mK). La temperaturi peste 450 °C, ea crește odată cu creșterea temperaturii și a duratei de expunere, iar forma depinde de compoziția impurităților din firul de platină [14].

### **3.4.3 Histerezisul și deformația SPRT**

Tensiunea pe firul de platină duce la apariția unei distorsiuni a rețelei atomice și modifică deci rezistența SPRT-ului. Din cercetările efectuate putem concluziona că rezistența electrică a platinei, din SPRT, crește atunci când firul se află sub tensiune. De obicei, tensiunea apare de la dilatarea termică diferențială dintre firele de platină și suporturile sale izolatoare sau de la deplasarea mecanică a firului. Deoarece este un efect pur elastic, se poate observa că deformarea dispare la încetarea forțelor mecanice. Totuși atunci când se produc un efect mecanic și unul termic, cauzele se combină și apare efectul de histerezis, care se observă mai bine în cazul variațiilor ciclice ale temperaturii mai mari. Amplitudinea efectului de histerezis este puternic influențată de forma SPRT, de materialele utilizate în construcția sa și de gradul în care platina

este lăsată să se dilate și să se contracte în raport cu structurile de susținere. Efectele nu depășesc în mod obișnuit 0,3 mK, dar pot ajunge până la 1,8 mK.

#### **3.4.4 Efectele datorate imersiei SPRT**

Deviațiile temperaturii sunt cauzate de faptul că elementul sensibil nu este în contact termic direct cu obiectul măsurat. Indicația temperaturii este în practică afectată de numeroasele conductibilități termice dintre senzor și obiectele învecinate. Printre acestea se numără conductanțele termice axiale ale conductoarelor de măsurare, care se extind până la temperatura camerei pentru LSPRT-uri și HTSPRT-uri, și conductanța termică radială, care este influențată de conductivitatea termică a gazului de schimb și a învelișului și de coeficientul de transfer de căldură dintre înveliș și mediul său. O conductanță termică radială scăzută înseamnă și un efect de autoîncălzire ridicat. Caracteristica de imersie poate fi utilizată experimental pentru a estima erorile reziduale. Un SPRT este imersat suficient, atunci când nu este nici o modificare detectabilă a temperaturii indicate în cazul unei imersii suplimentare într-un mediu stabil. Pentru măsuri în PF la ETN 02-12 se i-a în considerare efectul presiunii hidrostatice, a cărei mărime este dată pentru diferite substanțe [7]. De obicei, rezultatele măsurării la un PF sunt considerate ca fiind acceptabile, dacă curba de imersie SPRT corespunde relației liniare ce descrie efectul presiunii hidrostatice asupra temperaturii interfeței solid/lichid, pe o distanță de cel puțin (3 ÷ 5) cm de la fundul celulei. Curba de imersie experimentală nu este o estimare fiabilă a profilului de temperatură de-a lungul axei SPRT.

#### **3.4.5 Efectele datorate radiației termice**



O sursă semnificativă de eroare, în special la temperaturi ridicate, este fluxul de căldură către și dinspre firele de platină, prin radiație termică. Dacă senzorul se află în raza vizuală a unei suprafețe care este mai caldă (sau mai rece) decât cea măsurată, puterea obținută sau pierdută, prin radiație termică, va duce la o modificare a temperaturii. La măsurări în PTA, radiația termică provenită de la luminile cu incandescență din încăperea asupra învelișului emergent al SPRT sau asupra peretelui interior al celulei PTA, poate produce o eroare de până la 0,2 mK. Pentru micșorare, PTA este scufundat într-un termostat în care să nu se producă radiații străine de la surse. Pentru comparațiile în PTA, se pot utiliza scuturi de radiație utilizate pentru a acoperi SPRT-urile și partea superioară a celulelor pentru a confirma absența oricărui efect. La temperaturi mai ridicate, radiația care scapă prin învelișul SPRT va răci elementul sensibil ceea ce poate duce la erori de zecimi de milikelvini. Această eroare poate fi redusă prin rugozitatea părții inferioare a tecii termometrului, chiar deasupra senzorului, pe o distanță de aproximativ 15 cm.

### 3.5 Descrierea metodei pentru diseminarea unității de temperatură

Diseminarea unității de măsură se efectuează prin metoda comparării rezultatelor primite cu ajutorul SPRT, în celula de PF din componența ETN 02-12, cu rezultatele măsurate în celula etalonată. În rezultat pentru celula etalonată se determină deviația temperaturii de la valoarea etalonului național. Stabilitatea temperaturii mediului ambiant și a umidității relative pe durata măsurărilor nu trebuie să depășească:  $\pm 3$  °C și respectiv  $\pm 10$  %. Este deosebit de important ca SPRT să realizeze un bun contact termic cu instalația a cărei temperatură se măsoară. Pe durata etalonării, rezistorul etalon fiind menținut la temperatura de  $(23 \pm 1)$  °C.

#### 3.5.1 Determinarea deviațiilor datorate substanței punctului fix

Rapoartele de cantitate de substanță care caracterizează compoziția izotopică a unui eșantion de apă sunt exprimate, ca abateri față de V-SMOW. Compoziția izotopică a apei din celulele utilizate în ETN 02-12, este suficient de apropiată de cea de referință, de aceea efectul izotopilor asupra temperaturii PTA poate fi exprimat prin următoarea relație [38], [42]:

$$\Delta T_{iso} = -A_D \cdot \delta D - A_{17O} \cdot \delta^{17}O - A_{18O} \cdot \delta^{18}O \quad (3.5)$$

unde:  $A_D, A_{17O}, A_{18O}$  - sunt constante izotopice;

$\delta^{17O}, \delta D$  și  $\delta^{18O}$  - reprezintă diferențe în compoziția izotopică de la V-SMOW.

Efectele datorate impurităților din metalele PF sunt cele mai semnificative surse de incertitudine.

Deviațiile ce apar din cauza impurităților pot fi calculate cu ajutorul relației:

$$\Delta T_{imp} = T_{ref} - T_{mas} = C_{11}/A, K \quad (3.6)$$

unde:  $C_{11}$  – suma concentrațiilor (cantitatea molară) a tuturor impurităților, *ppm*;

$A$  – constanta crioscopică a metalului respectiv, *1/K*.

### 3.5.2 Determinarea deviațiilor datorate efectelor presiunii din celule

În orice măsurare cu înaltă exactitate a temperaturii de echilibru a fazelor, trebuie să se ia în considerare ambele efecte datorate presiunii:

- ◆ presiunea gazului din celulă;
- ◆ presiunea hidrostatică a coloanei de substanță în faza lichidă.

La celulele utilizate în cadrul etalonului național, fiind celule de tip etanș, presiunea internă nu poate fi controlată sau măsurată în timpul etalonării și se ia ca presiune de referință valoarea  $P_0 = 101325$  Pa. În realitate presiunea din celulă este de obicei mai mică, de aceea se introduce corecția conform relației [41]:

$$\Delta T_P = -\frac{dT}{dP} \cdot (P_{mas} - P_0) \quad (3.7)$$

unde:  $P_0$  – presiunea atmosferică normală;  $P_{mas}$  – presiunea măsurată la etanșarea celulei;

$dT/dP$  – coeficientul de variație a temperaturii cu presiunea.

Spre deosebire de PS, pentru punctele triple, efectul presiunii este o consecință numai a presiunii hidrostatice a lichidului din celulă, care reprezintă presiunea la o adâncime de  $h$  metri sub suprafața apei sau a metalului lichid. Temperatura de echilibru  $t_{90}$ , la interfața solid/lichid este:

$$\Delta t_{90} = A + \frac{dT}{dh} \cdot h \quad (3.8)$$

unde:  $A$  – valoarea temperaturii PF respectiv;  $dT/dh$  – coeficientul de variație a temperaturii cu adâncimea de imersie  $h$ .

Luând în considerație realizarea în practică a PF, în care elementul sensibil se imersează în partea inferioară a tubului central, temperatura măsurată nu reprezintă temperatura PF ci temperatura interfeței solid/lichid, la presiunea coloanei de lichid din celulă. Rezultă un gradient

vertical de presiune, determinat de înălțimea lichidului deasupra senzorului. Temperatura trebuie să fie deci corectată la efectul presiunii hidrostatice, dintre suprafața lichidului, unde este definit PF și mijlocul senzorului. Variația datorată efectului hidrostatic se determină cu relația:

$$\Delta T_{hid} = -\frac{dT}{dh} \cdot h_{sprt} = -\frac{dT}{dh} \cdot \left( h_{lic} - \Delta h_{lic} - \frac{l_{sprt}}{2} \right) \quad (3.9)$$

unde:  $h_{lic}$  – distanța de la capătul de jos al celulei până la suprafața celulei;

$h_{sprt}$  – distanța între mijlocul elementului sensibil și suprafața liberă a metalului;

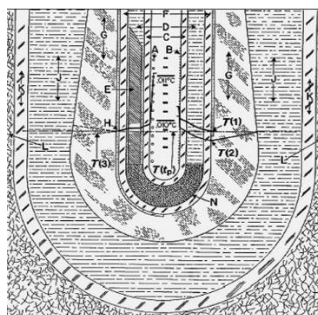
$\Delta h_{lic}$  – creșterea pe verticală a poziției TRP față de capătul de jos a celulei;

$l_{sprt}$  – lungimea elementului sensibil.

Pentru determinarea presiunii hidrostatice, măsurările se efectuează de jos în sus cu pasul de 1 cm până la nivelul de 10 cm mai jos de suprafața metalului sau apei din celulă.

### 3.5.3 Determinarea efectului de auto-încălzire

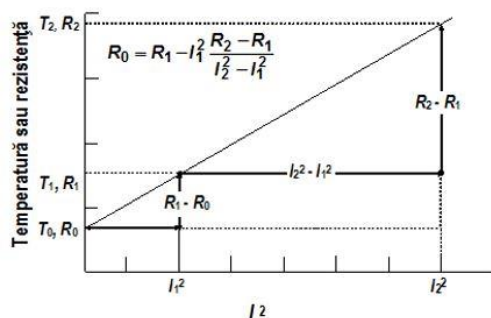
Măsurarea rezistenței implică inevitabil trecerea unui curent prin rezistor. Încălzirea Joule care se produce în rezistor și în conductorii săi ridică temperatura acestora și elementul sensibil va începe să disipeze energia dezvoltată. În Figura 3.9 [13] sunt prezentate profilurile distribuției radiale de temperatură provocate de un curent de 1 mA prin două SPRT de 25,5  $\Omega$ , de construcții diferite, imersate într-o celulă PTA.



**Fig. 3.9. Efectele de autoîncălzire în PTA**

Efectul intern de încălzire al unui SPRT, adică diferența dintre temperatura elementului sensibil și temperatura peretelui exterior al tecii de protecție, depinde numai de construcția SPRT și de curentul de măsurare. Dacă se folosește același curent, care a fost folosit la etalonare, atunci se produce același efect intern de încălzire. Există și un efect extern de încălzire, ce reprezintă o extindere a efectului intern, dincolo de teaca de protecție (Figura 3.9), pentru apă și pentru o bucsă de aluminiu, plasată în teaca centrală a PTA (pentru îmbunătățirea contactului termic dintre SPRT și interfața gheață/apă). Efectul total de încălzire, adică efectul rezultat din compunerea efectului intern cu cel extern, poate fi ușor determinat prin calcularea rezistenței care ar fi măsurată la curent zero (Figura 3.10). Atunci când se dorește să se determine numai

efectul intern de încălzire, trebuie să se creeze condiții pentru ca efectul extern să fie neglijabil (de exemplu, prin imersarea SPRT într-un vas Dewar, în care particulele solide de gheață sunt în contact direct cu teaca SPRT).



**Fig. 3.10. Determinarea rezistenței SPRT la curent zero**

Măsurarea rezistenței electrice se efectuează cu doi curenți (Figura 3.10),  $I$  și, respectiv,  $\sqrt{2} \cdot I$ . Pe baza proporționalității efectului de încălzire cu  $I^2$ , variația de temperatură observată reprezintă efectul de încălzire produs de curentul  $I$  [64]. După măsurarea cu curentul  $\sqrt{2} \cdot I$ , se face o nouă măsurare cu curentul  $I$ , pentru verificarea repetabilității. La un SPRT de  $25,5 \Omega$ , deviația trebuie să fie în limitele a  $0,02 \text{ mK}$ , în caz contrar sistemul nu este în echilibru termic [65]. Efectul extern de încălzire poate fi redus plasând între SPRT și tubul central al PF un material cu o bună conductivitate termică. Pentru eliminarea efectului de auto-încălzire, măsurările se efectuează la doi curenți diferiți, iar rezultatele se extrapolează la curent zero (3.10).

$$R_0 = R_1 - \Delta R_{sh} = 2 \cdot R_1 - R_2 = R_1 - \frac{I_1^2}{I_2^2 - I_1^2} \cdot (R_2 - R_1) \quad (3.10)$$

unde:  $R_0$  – reprezintă valoarea rezistenței electrice extrapolate la curent zero;

$R_1$  și  $R_2$  – rezistențele electrice măsurate folosind curenții  $I_1$  și, respectiv,  $I_2$ ;

$I_1$  și  $I_2$  – intensitatea curentului electric;

$\Delta R_{sh}$  – diferența dintre rezistențele electrice măsurate la curenții  $I_1$  și, respectiv,  $I_2$ .

Ca regulă generală se recomandă să se limiteze curentul de măsurare astfel încât efectul de auto-încălzire să nu fie mai mare decât incertitudinea de măsurare dorită.

### 3.5.4 Determinarea stabilității rezistorului etalon

Pe durata etalonării, rezistorul de referință este menținut în termostat la  $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$ , iar valoarea lui este corectată în funcție de temperatură cu ajutorul relației:

$$R_S(t_{mas}) = R_S(t_{cal}) \cdot [1 + \beta \cdot (t_{mas} - t_{cal})] \quad (3.11)$$

unde:  $R_S(t_{cal})$  – este valoarea rezistorului de referință la temperatura la care a fost etalonat;

$t_{mas}$  – temperatura băii cu ulei în care este amplasat rezistorul etalon;

$t_{cal}$  – temperatura la care a fost etalonat rezistorul (de obicei  $t_{cal} = 20$  °C sau  $23$  °C);

$\beta$  – coeficientul de temperatură a rezistorului etalon.

$$\beta = \frac{1}{R_S} \cdot \frac{dR_S}{dt} \quad (3.12)$$

### 3.6 Etalonarea celulelor PTA

Înainte de efectuarea măsurărilor propriu zise, celulele PTA etalonată și cea de referință (din componența ETN 02-12), după realizarea manșonului de gheață, se mențin cel puțin de 24 ore în termostat sau vasul Dewar. Modelul de măsurare în PTA este prezentat în Anexa 10. Canalele termometrice ale celulelor sunt umplute cu etanol, iar la capătul interior se introduce un material moale (vată), pentru evitarea lovirii cu SPRT în timpul imersării. SPRT sunt răcite în termostat minim 10 minute, apoi sunt introduse în celulele PTA și menținute până la atingerea echilibrului termic (nu mai puțin de 15 minute). După aceasta se realizează măsurarea raportului rezistențelor la doi curenți  $I$  mA și respectiv  $\sqrt{2} \cdot I$  mA. Timpul de menținere la fiecare curent trebuie să fie de minim 5 minute. Măsurările se efectuează imersând SPRT în PTA de referință și apoi în PTA etalonată. Operațiile de etalonare la o anumită temperatură se efectuează astfel [42]:

- ◆ SPRT este menținut în termostat minim 10 minute la  $0$  °C și apoi este imersat în celula PTA de referință și după atingerea echilibrului termic se măsoară raportul rezistențelor;
- ◆ Variația indicațiilor în echivalent termic, timp de 5 minute, nu trebuie să depășească  $\pm 0,5$  mK, ceea ce indică atingerea echilibrului termic. Dacă această condiție nu se respectă atunci măsurările se repetă până când nu se va atinge echilibrul termic;
- ◆ Măsurarea rezistenței electrice se efectuează în ambele direcții ale intensității curentului electric. Inversarea sensului curentului, este realizată automat de puntea de măsurare;
- ◆ Se repetă măsurările pentru PTA etalonată, în aceleași condiții de măsurare.

Metoda dezvoltată și implementată la etalonul național, prevede efectuarea a minim trei serii de măsurări (câte o serie pe zi). În fiecare serie de măsurări se înregistrează 5 valori a rezistenței (raportului rezistențelor), la fiecare curent de măsurare, atât la PTA de referință cât și cea etalonată. Algoritmul prelucrării rezultatelor obținute la etalonarea celulelor PTA este următorul:

- Se determină media aritmetică la diferiți curenți, pentru celula PTA de referință:

$$R_{ref} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n R_{iref} \quad (3.13)$$

unde:  $n$  – numărul indicațiilor SPRT;  $R_i$  – valoarea rezistenței ce corespunde indicației  $i$  a SPRT.

- Se determină media aritmetică la diferiți curenți, pentru celula PTA etalonată:

$$R_{mas} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n R_{imas} \quad (3.14)$$

- Rezultatele măsurării la doi curenți de măsurare, sunt extrapolate la curent zero:

$$R_0 = 2 \cdot R(I) - R(\sqrt{2} \cdot I) \quad (3.15)$$

- În cazul măsurării raportului rezistențelor, operațiile vor fi similare. Ulterior calculul  $R_0$  se face cu ajutorului relației:

$$R_0 = R_s \cdot r_0 = R_s \cdot 2 \cdot R(I) - R(\sqrt{2} \cdot I) \quad (3.16)$$

- Se introduc corecțiile datorate efectului hidrostatic:

$$\Delta R_{hid} = h \cdot \frac{dT}{dh} \cdot \frac{dR}{dT} \quad (3.17)$$

unde:  $(dR/dT)$  – coeficientul de sensibilitate a SPRT în PTA,  $\Omega/^\circ\text{C}$ .

Corecția,  $\Delta R_{hid}$ , este utilizată în calculul valorii PTA etalonată,  $R_{m\acute{a}s}$ , și PTA de referință,  $R_{ref}$ . În rezultat se obține rezistența SPRT, cu corecțiile datorate efectului hidrostatic și efectului de auto-încălzire, extrapolate la curent zero.

- Se introduce corecția datorată compoziției izotopice a apei pentru ambele celule.
- Diferența dintre valorile SPRT la celula de referință,  $R_{ref}$ , și la cea etalonată,  $R_{m\acute{a}s}$ :

$$\Delta R_{mas} = R_{ref} - R_{mas} \quad (3.18)$$

unde:  $\Delta R_{m\acute{a}s}$  - abaterea dintre  $R_{ref}$  și  $R_{m\acute{a}s}$ ,  $\Omega$ ;  $R_{ref}$  - rezistența SPRT în celula PTA de referință;

$R_{m\acute{a}s}$  - rezistența SPRT în celula PTA etalonată.

- În cazul utilizării a două SPRT, diferența se v-a determina cu ajutorul relațiilor:

$$\Delta R_{1mas} = R_{1ref} - R_{1mas} \quad (3.19)$$

$$\Delta R_{2mas} = R_{2ref} - R_{2mas} \quad (3.20)$$

unde:  $R_{1ref}$ ,  $R_{2ref}$  - valorile măsurate a SPRT 1 și 2 în celula PTA de referință;

$R_{1m\acute{a}s}$ ,  $R_{2m\acute{a}s}$  - valorile măsurate a SPRT 1 și 2 în celula PTA etalonată.

- Se calculează media aritmetică a corecțiilor obținute în toate seriile (zile) de măsurări:

$$\Delta R_{med} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \Delta R_i \quad (3.21)$$

unde:  $i$  – identificarea zilei în care au fost efectuate măsurările.

- Utilizând sensibilitatea SPRT, se calculează corecția în echivalent termic a celulei PTA:

$$\Delta T_{mas} = \Delta R_{med} \cdot \frac{dT}{dR} + \Delta T_{ref} \quad (3.22)$$

unde:  $\Delta T_{ref}$  – reprezintă corecția PTA de referință dată în certificatul de etalonare.

### 3.7 Etalonarea celulelor de solidificare și topire

Metoda descrisă permite efectuarea etalonării celulelor PF utilizând atât cuploarele din componența etalonului național, cât și a instalațiilor beneficiarului. Este recomandabil utilizarea a două SPRT. Operațiile realizate au următoarea consecutivitate [52]:

- ◆ SPRT este menținut minimum 15 minute la temperatura apropiată temperaturii PF;
- ◆ SPRT este imersat în celula PF și după atingerea echilibrului termic se măsoară raportul rezistențelor, la doi curenți  $I \text{ mA}$  și respectiv  $\sqrt{2} \cdot I \text{ mA}$ . Timpul de menținere la fiecare curent este de 5 minute. Stabilitatea măsurărilor trebuie să fie nu mai mică de  $2 \cdot 10^{-6} \Omega$ .
- ◆ Variația indicațiilor, timp de 5 minute, nu trebuie să depășească  $\pm 0,5 \text{ mK}$ , ceea ce indică atingerea echilibrului termic. Dacă această condiție nu se respectă atunci măsurările se efectuează atât timp până când nu se v-a atinge echilibrul termic.
- ◆ Măsurarea rezistenței se efectuează în ambele direcții ale intensității curentului electric. Inversarea sensului este realizată automat de puntea de măsurare.

După finalizarea măsurărilor în PF ale Hg, Ga, In, Sn și Zn, SPRT este scos din celulă și răcit la temperatura mediului ambiant. După finalizarea măsurărilor în  $PS_{Al}$  și  $PS_{Ag}$ , SPRT este răcit în cuptor cu o viteză nu mai mare de  $100 \text{ }^\circ\text{C/h}$  până la temperatura de  $(500 \pm 10) \text{ }^\circ\text{C}$ , apoi scos din cuptor și răcit la temperatura mediului ambiant. Dacă SPRT este necesar de scos rapid din  $PS_{Al}$  și  $PS_{Ag}$ , atunci el este imersat repede în cuptorul de recoacere, încălzit în prealabil până la temperatura de  $(675 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$  și respectiv  $980 \text{ }^\circ\text{C}$ , se mențin în cuptor în decurs de  $(3 \div 5)$  ore fiind răcite cu o viteză nu mai mare de  $100 \text{ }^\circ\text{C/h}$  până la temperatura de  $(500 \pm 10) \text{ }^\circ\text{C}$ , apoi scos din cuptor și răcit la temperatura mediului ambiant. Nemijlocit după finalizarea măsurărilor în PF, se efectuează măsurarea rezistențelor în PTA la doi curenți de măsurare. Se determină valorile rezistenței relative,  $W_r$ , primite din raportul valorilor rezistențelor măsurate în PF și PTA, primite după introducerea corecțiilor datorate efectului de încălzire și presiunii hidrostatice. Se efectuează minimum trei serii de măsurări (câte o serie pe zi). În fiecare serie trebuie să fie minimum 5 valori a raportului rezistențelor pentru fiecare curent de măsurare atât la celula PF de referință cât și cea etalonată. Rezultatele obținute se prelucrează similar ca la PTA, cu următoarele modificări.

- După obținerea rezistenței SPRT și introducerea cu corecțiilor, datorate efectului hidrostatic și efectului de autoîncălzire, introduse la curent zero, se introduce corecția datorată impurităților metalului PF.

- Pe baza rezultatelor în PF și PTA, se calculează valoarea rezistenței relative,  $W_{PFi}$ , dintre rezistența SPRT măsurată în PF,  $R_{PFi}$ , și rezistența  $R_{PTAi}$ , măsurată în PTA, imediat după efectuarea măsurărilor în PF:

$$W_{PFi} = \frac{R_{PFi}}{R_{PTAi}} \quad (3.23)$$

Unde:  $W_{PFi}$  - rezistența relativă a SPRT în seria  $i$  de măsurare;

$R_{PFi}$  - rezultatul  $i$  a măsurării în PF, corectată la efectul hidrostatic, la curent zero,  $\Omega$ ;

$R_{PTAi}$  - rezultatul în PTA, efectuată după măsurarea în PF în ciclul  $i$  de măsurare,  $\Omega$ .

- Media aritmetică a rezistenței relative a SPRT în fiecare PF se determină conform relației:

$$W_{PF} = \frac{\sum W_{PFi}}{n} \quad (3.24)$$

- Diferența dintre valorile  $W_{PF}$  pentru fiecare SPRT (în cazul utilizării a două termometre), în celulele etalon și cea etalonată se determină conform relațiilor:

$$\Delta W_{1i} = W_{1ref} - W_{1mas} \quad (3.25)$$

$$\Delta W_{2i} = W_{2ref} - W_{2mas} \quad (3.26)$$

unde:  $W_{1ref}$  și  $W_{2ref}$  - valorile calculate pe baza măsurării cu SPRT 1 și 2 în PF referință;

$W_{1mas}$  și  $W_{2mas}$  - valorile, calculate pe baza măsurării cu SPRT 1 și 2 în PF etalonată.

$i$  - identificarea seriei, în care au fost efectuate măsurările.

- Pe baza rezultatelor primite în toate seriile de măsurări, se determină media aritmetică:

$$\Delta W_{med} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \Delta W_i \quad (3.27)$$

- Valoarea corecției atribuită temperaturii, realizate cu ajutorul celulei PF etalonată, în echivalent termic se determină cu ajutorul relației:

$$\Delta T_{mas} = \Delta W_{med} \cdot \frac{dT}{dW} + \Delta T_{ref} \quad (3.28)$$

unde:  $\Delta T_{ref}$  - corecția PF de referință dată în certificatul de etalonare.

Pentru  $PT_{Ga}$  este recomandabil să fie efectuate minim cinci serii de măsurări. Este preferabil ca măsurările să fie efectuate concomitent pentru celulele de referință și cea etalonată. Pentru aceasta este necesar existența a două termostate de imersare a celulelor. Aceasta va duce la micșorarea incertitudinii de măsurare și a duratei de măsurare.

### 3.8 Etalonarea termometrelor cu rezistență din platină etalon în PF



Etalonarea SPRT în PF, este metoda de bază utilizată în intervalul de la (-38,8344) °C până la 961,78 °C. Pentru obținerea unei scări continue, SIT-90 definește SPRT și o serie de ecuații care permit interpolarea între diferite PF. Deoarece SPRT sunt realizate din platină de înaltă puritate și au caracteristici asemănătoare, este suficient să se determine abaterea raportului  $W(T_{90})$  de la o valoare de referință. Caracteristica de gradare a SPRT se determină ca funcția abaterii  $\Delta W(T)$  de la funcția standard a SIT-90,  $W_r(T_{90})$  [55]:

$$\Delta W(T_{90}) = W(T_{90}) - W_r(T_{90}) \quad (3.29)$$

unde:  $W(T_{90})$  - este raportul dintre rezistențele SPRT la temperatura  $T_{90}$  și, respectiv PTA;

$W_r(T_{90})$  - este o funcție polinomială.

SIT-90 cuprinde intervale și sub-intervale de temperatură, în fiecare dintre acestea existând o definiție a temperaturii  $T_{90}$ . Se folosesc două funcții de referință,  $W_r(T_{90})$ , descrise cu relațiile [58]:

- pentru domeniul de temperatură cuprins între (-38,8344) °C și 0,01 °C.

$$\ln[W_r(T_{90})] = A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i \left[ \frac{\ln(T_{90}/273,16K) + 1,5}{1,5} \right]^i \quad (3.30)$$

Echivalentul ei, în limitele 0,1 mK, este funcția inversă:

$$T_{90}/273,16K = B_0 + \sum_{i=1}^{15} B_i \cdot \left[ \frac{(W_r(T_{90}) - 0,65)}{0,35} \right]^j \quad (3.31)$$

- pentru domeniul cuprins între 0 °C și 961,78 °C.

$$W_r(T_{90}) = C_0 + \sum_{i=1}^9 C_i \cdot \left[ \frac{(T_{90}/K - 745,15)}{481} \right]^j \quad (3.32)$$

Echivalentul ei, în limitele 0,08 mK, este funcția inversă:

$$T_{90}/K - 273,15 = D_0 + \sum_{i=1}^9 D_i \cdot \left[ \frac{(W_r(T_{90}) - 2,64)}{1,64} \right]^j \quad (3.33)$$

Funcțiile de referință au fost stabilite din datele experimentale și deoarece platina are o comportare bine reproductibilă, suficient de pură și fără tensiuni mecanice, cele două funcții aproximează comportarea tuturor SPRT. SIT-90 permite ca etalonările SPRT să fie efectuate în sub-intervale de temperatură limitate de oricare dintre punctele fixe. Ordinea de măsurare în dependență de intervalul de temperaturi este indicată în Tabelul 3.2 [76], [77].

**Tabelul 3.2. Punctele fixe de definiție ale SIT-90**

Intervalul de	Ordinea de realizare a	Funcția abatere, $\Delta W(T_{90})$
---------------	------------------------	-------------------------------------

temperaturi, °C	pruncelor fixe	
-38,8344 ÷ 29,7646	Hg, PTA, Ga, PTA	$a[\Delta W-1] + b[\Delta W-1]^2$
0,01 ÷ 29,7646	Ga, PTA	$a[\Delta W-1]$
0,01 ÷ 156,5985	PTA, In, PTA	$a[\Delta W-1]$
0,01 ÷ 231,928	In, PTA, Sn, PTA	$a[\Delta W-1] + b[\Delta W-1]^2$
0,01 ÷ 419,527	Zn, PTA, Sn, PTA	$a[\Delta W-1] + b[\Delta W-1]^2$
0,01 ÷ 660,323	Al, PTA, Zn, PTA, Sn, PTA	$a[\Delta W-1] + b[\Delta W-1]^2 + c[\Delta W-1]^3$
0,01 ÷ 961,78	Ag, PTA, Al, PTA, Zn, PTA	$a[\Delta W-1] + b[\Delta W-1]^2 + c[\Delta W-1]^3 + d[W-W_{Al}]^2$

Pentru a obține curba de etalonare a unui SPRT, trebuie de determinat abaterile raportului său ( $W_r$ ) față de raportul de referință ( $W_r$ ) la orice temperatură din domeniul de utilizare. Pentru aceasta se utilizează funcțiile abatere,  $\Delta W(T_{90})$ , care este o funcție cu o formă generală, dar valorile coeficienților săi sunt specifici SPRT supus etalonării și sunt determinați din măsurările la PF. Temperature care este reprodusă de etalonul național, prin metoda PF, cuprinde 7 sub-domenii. În fiecare sub-domeniu există o funcție abatere și o serie de puncte fixe. Unele dintre aceste sub-domenii se suprapun și, în intervalele de suprapunere, coexistă definiții distincte. Aceste definiții sunt echivalente și niciuna nu este preponderentă.

Pentru intervalul de temperaturi cuprins  $PT_{Hg}$  și  $PT_{Ga}$ , funcția de abatere este:

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 \quad (3.34)$$

În acest caz SPRT este etalonat în  $PT_{Ga}$ ,  $PT_{Hg}$  și PTA. Valorile coeficienților  $a$  și  $b$  sunt obținute prin măsurări la cele trei PF. Valorile  $W_r(T_{90})$  sunt date de relația (3.30) pentru temperaturi mai mici de 0,01 °C și (3.32) pentru temperaturi mai mari de 0,01 °C.

Pentru temperaturi cuprinse între 0 °C și  $PS_{Ag}$ , SPRT este etalonat în PTA,  $PS_{Sn}$  (231,928 °C),  $PS_{Zn}$  (419,527 °C),  $PS_{Al}$  (660,323 °C) și  $PS_{Al}$  (961,78 °C). Funcția abatere este dată de relația:

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 + c[W(T_{90}) - 1]^3 + d[W(T_{90}) - W(660,323)]^2 \quad (3.35)$$

- Pentru temperaturi inferioare  $PS_{Al}$ ,  $d = 0$ . Valorile coeficienților  $a$ ,  $b$  și  $c$  sunt obținute prin etalonarea SPRT la  $PS_{Sn}$ ,  $PS_{Zn}$  și  $PS_{Al}$ . La valori peste  $PS_{Al}$ , valoarea lui  $d$  este determinată prin etalonarea SPRT la  $PS_{Ag}$ .

- Pentru intervalul de temperaturi cuprins între 0 °C și  $PS_{Al}$ , SPRT este etalonat în PTA,  $PS_{Sn}$ ,  $PS_{Zn}$  și  $PS_{Al}$ . Funcția abatere este dată de relația:

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 + c[W(T_{90}) - 1]^3 \quad (3.36)$$

- Pentru intervalul de temperaturi cuprins între 0 °C și  $PS_{Zn}$ , SPRT este etalonat în PTA,  $PS_{Sn}$  și  $PS_{Zn}$ . Funcția abatere este similară relației 3.34.
- Pentru intervalul de temperaturi cuprins între 0 °C și la punctul de  $PS_{Sn}$ , SPRT este etalonat în PTA,  $PS_{In}$  și  $PS_{Sn}$  (funcția corespunde relației 3.34).
- Pentru intervalul de temperaturi cuprins între 0 °C și la punctul de  $PS_{In}$ , SPRT este etalonat în PTA și  $PS_{In}$ . Funcția abatere este:

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] \quad (3.37)$$

- Pentru intervalul de temperaturi cuprins între 0 °C și  $PT_{Ga}$ , SPRT este etalonat în PTA și  $PT_{Ga}$ , funcția corespunde (relației 3.37).

Valorile constantelor  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $A_j$ ,  $B_j$ ,  $C_0$ ,  $D_0$ ,  $C_j$  și  $D_j$  sunt prezentate în Anexa 4. Valorile coeficienților  $a$ ,  $b$  și  $c$  se primesc din rezultatele măsurărilor în PF.

Pentru o caracterizare mai amplă a SPRT-urilor este necesară determinarea instabilității lor. Metoda de determinare a instabilității implementată constă în următoarele:

- Se măsoară rezistența,  $R_{PTAi}$ , a SPRT la temperatura PTA;
- SPRT este imersat și menținut 15 minute la temperatura de 0 °C, după care este imersat în PTA și după atingerea echilibrului termic se efectuează măsurările în PTA;
- SPRT se imersează în cuptorul de recoacere, încălzit la temperatură cu  $(10 \pm 2)$  °C mai mare de limita maximă de măsurare, și se menține timp de 5 ore. Apoi cuptorul este răcit cu o viteză nu mai mare de 100 °C/oră, după care SPRT este extras și răcit în aer liber.
- Se măsoară din nou rezistența SPRT,  $R_{PTAf}$ , în PTA și se determină abaterea dintre  $R_{PTAi}$  și  $R_{PTAf}$  în echivalent termic, conform relației:

$$\Delta R_t = \frac{(R_{PTAf} - R_{PTAi})}{dR/dT} \quad (3.38)$$

Valoarea  $\Delta R_t$  nu trebuie să depășească 0,002 °C pentru SPRT de ordinul I și 0,005 °C pentru SPRT de ordinul II. În caz contrar se repetă măsurările. Perioada de timp maximă de recoacere pentru determinarea instabilității, nu trebuie să depășească 60 ore. Dacă și după aceasta SPRT nu respectă condițiile atunci el este rebutat sau îi este atribuit un ordin mai mic.

Pentru etalonarea SPRT se folosesc punți de înaltă exactitate care măsoară raportul dintre rezistența electrică a SPRT și rezistența rezistorului de referință,  $R_t / R_s$ . Puntea permite selectarea curentului și inversarea automată a acestuia. Pentru determinarea efectului de auto-încălzire, măsurările se efectuează cu doi curenți  $I$  și  $\sqrt{2} \cdot I$ . După măsurarea la al doilea curent, se face o nouă măsurare cu curentul  $I$ , pentru verificarea repetabilității. Curenții folosiți sunt de 1 mA, pentru SPRT cu valoarea nominală de 25,5  $\Omega$  sau 100  $\Omega$  și 10 mA, pentru SPRT de 0,25  $\Omega$ . Valorile măsurate în cursul palierului de solidificare sau topire corespund temperaturilor de echilibru la suprafața exterioară a SPRT, aproape de elementul sensibil. Aceste valori sunt ușor diferite de valorile atribuite PF în SIT-90, din cauza efectelor presiunii hidrostatice și a abaterii presiunii gazului din celulă. Rezultatele măsurărilor se corectează deci pentru aceste efecte și pentru efectul de auto-încălzire. Se determină valoarea  $W(T_{90})$  la fiecare PF, ca raportul dintre rezistența la acel PF și rezistența în PTA, măsurată imediat după măsurarea la PF respectiv. Caracteristica de gradare,  $W = f(T_{90})$ , a SPRT se face folosind algoritmi de interpolare conform SIT-90.

### 3.9 Concluzii la capitolul 3

Etalonul, fiind în continuu cercetate, s-a putut minimiza considerabil incertitudinea de diseminare a unității de temperatură. Acțiunile realizate au permis ca într-un timp relativ scurt, să fie posibilă asigurarea trasabilității metrologice în toată țara. Etalonul este dotat cu SPRT-uri și TC-uri ce permit preluarea și conservarea unității de temperatură, într-un interval mai larg (de la -80 °C până la 1300 °C), care încă nu este suficient valorificat, dar care pe viitor va permite lărgirea domeniului de utilizare a etalonului creat. Pentru diseminarea unității de temperatură, au fost dezvoltate metode de măsurare, implementate în mai multe proceduri de etalonare. La moment aceste proceduri se folosesc pe larg în cadrul LMTU al INM, fiind validate prin participări la diverse comparări regionale și bilaterale. Conform acestor proceduri, deviațiile obținute în fiecare punct fix, sunt introduse ulterior în rezultatele obținute, ceea ce permite ca valoarea măsurată, să fie cât posibil apropiată de SIT-90.

În acest capitol au fost descrise corecțiile aplicate la etalonarea celulelor de PTA, a PS / PT metalelor, precum și corecțiile ce necesită a fi introduse la etalonarea SPRT. Prin aplicarea lor unitatea de temperatură reprodusă la etalon tinde să fie cât mai aproape de valorile SIT-90.

## 4 DEMONSTRAREA ECHIVALENȚEI UNITĂȚII DE TEMPERATURĂ

În acest capitol, sunt prezentate etapele parcurse în demonstrarea echivalenței etalonului creat și rezultatele obținute, care în final au dus la recunoașterea la nivel internațional a etalonului și a măsurărilor realizate cu el. În capitolul sunt descrise și prezentate detaliat contribuțiile de incertitudine și estimarea lor la reproducerea temperaturii, precum și la etalonarea MM.

### 4.1 Conceptului de incertitudine și modelarea măsurării

Atunci când se raportează rezultatul măsurării unei mărimi, este important de a fi prezentată o indicație cantitativă asupra calității rezultatului, pentru ca cei ce îl vor utiliza să poată evalua credibilitatea acestor măsurări. Fără aceasta, rezultatele nu pot fi comparate nici între ele, nici cu valorile de referință. În acest proces este necesar să existe o metodă ce poate fi ușor aplicată pentru caracterizarea calității rezultatului acestei măsurări. Până la apariția conceptului de incertitudinii de măsurare, la etalonare se utiliza în majoritatea cazurilor, calcularea abaterii standard experimentale a mediei. Amplele procese de creare și dezvoltare a etaloanelor naționale, a condus la abordări moderne în problema incertitudinii, aflate într-un proces constant de îmbunătățire.

Etapa inițială a evaluării incertitudinii o reprezintă modelarea măsurării, care este în principiu descrierea matematică a procesului de măsurare, într-un mod în care sunt luate în considerare toate mărimile de intrare, inclusiv corecțiile și factorii de corecție, care afectează rezultatul măsurării. De exemplu, în cazul etalonării SPRT în PF, sau nemijlocit a punctelor fixe, funcția de modelare, exprimă, relația funcțională dintre rezistența  $R_t$  determinată la temperatura PF și mărimile de intrare  $X_1, X_2, \dots, X_N$  de care depinde aceasta [66], [71]:

$$R_t = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (4.1)$$

Pentru analiza influenței mărimilor de intrare, de care depinde rezistența măsurată, se i-au în considerație atât efectele sistematice cât și cele aleatorii din sistemul de măsurare. Măsurarea rezistenței se efectuează cu o punte de înaltă stabilitate, prevăzută cu posibilitatea selectării curentului și a multiplicării acestuia. Utilizarea SPRT implică măsurarea unei rezistențe și respectiv, trecerea unui curent prin rezistorul supus măsurării, cu disipare implicită de căldură, ce conduce la creșterea temperaturii elementului sensibil, peste aceea a mediului său înconjurător. Efectul de auto-încălzire poate fi evaluat prin măsurarea rezistenței cu doi curenți de măsurare cu extrapolarea apoi la curent zero. Altă mărime de influență este apa folosită pentru umplerea

celulelor PTA. Ea trebuie să fie de înaltă puritate și să aibă compoziția izotopică a apei oceanice. Purificarea apei poate să modifice ușor compoziția sa izotopică.

Pentru structurarea datelor relevante în analiza incertitudinilor și pentru accesul rapid la informațiile necesare, rezultatele sunt prezentate sub formă tabelară. În tabelul bilanțului de incertitudini, toate mărimile de intrare sunt marcate printr-un identificator scurt,  $X_i$ , și se specifică:

- ◆ estimăția mărimi de intrare,  $x_i$ ;
- ◆ incertitudinea standard a mărimii de intrare,  $u(x_i)$ ;
- ◆ distribuția de probabilitate;
- ◆ coeficientul de sensibilitate (sau de influență);
- ◆ contribuția la incertitudinea standard compusă  $u_c(y)$ .

După întocmirea tabelului, se calculează incertitudinea standard compusă  $u_c(y)$  **Error!**

**Reference source not found.**, [68]:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u^2(x_i) = \sum_{i=1}^N u_i^2(y) \quad (4.2)$$

unde:  $N$  - este numărul estimățiilor de intrare independente  $x_i$ .

Pentru evaluarea incertitudinii standard compuse asociate cu  $W(T_{90})$ , se determină corelațiile dintre mărimile de intrare folosite în această evaluare [13], [73].

Numărul variabilelor din expresia raportului  $W(T_{90})$  din fiecare sub-domeniu al SIT-90 depinde de numărul  $n$  de puncte fixe din acel domeniu. Astfel, rapoartele  $W(T_{90})$  sunt exprimate în funcție de adevăratele mărimi de intrare ale  $R_{PTA}$  și  $R_{PF}$ , care sunt fie mărimi măsurate direct, fie mărimi caracterizate direct prin analiză științifică. Expresiile care rezultă permit evidențierea varianțelor contributive ale mărimilor de intrare la orice temperatură realizată de etalonul național. Incertitudinea extinsă,  $U$ , se obține prin multiplicarea incertitudinii standard compuse  $u_c(y)$  cu un factor de extindere  $k$ :

$$U(\Delta T_{mas}) = k \cdot u_c(\Delta T_{mas}) \quad (4.3)$$

Pentru determinarea factorului de extindere, este de obicei suficient să se presupună că distribuția de probabilitate, caracterizată prin rezultatul măsurării și incertitudinea standard compusă a acestuia este distribuția  $t$ . În această situație,  $k_p = t_p \cdot (v_{ef})$ . Factorul  $t_p$  se determină pe baza numărului efectiv de grade de libertate  $v_{ef}$  ale lui  $u_c(y)$ , obținut cu relația [72]:

$$v_{ef} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_c^4(y)}{v_i}} \quad (4.4)$$

Algoritmul dat de SIT - 90 face ca incertitudinile asociate să se propage în incertitudinile rapoartelor  $W(T_{90})$  determinate la PF, iar mai departe, în incertitudinile rapoartelor determinate la orice temperatură intermediară. Valorile incertitudinilor depind atât de expresiile analitice ale mărimilor de intrare, cât și de corelațiile dintre ele. Utilizând relațiile de interpolare din SIT - 90, incertitudinile asociate cu rezistența măsurată, la temperaturile PF, sunt propagate la orice temperatură intermediară din intervalul în care a fost etalonat SPRT.

#### 4.1.1 Evaluarea incertitudinii de măsurare în PTA

În cazul etalonării unei celule de PTA, mărimea care ne interesează, este abaterea temperaturii reproduse de celula etalonată,  $\Delta T_{m\grave{a}s}$ , de la valoarea celulei PTA de referință,  $T_{ref}$ , măsurată cu unul sau două SPRT. Modelul matematic este descris prin următoarea relație:

$$\Delta T_{mas} = \Delta R_{med} + \delta T_{ce} + \delta T_{drift} + \delta T_{rep} + \delta T_{iso} + \delta R_{hid} + \delta R_{sh} + \delta T_f + \delta T_{sis} \quad (4.5)$$

unde:  $\Delta R_{med}$  - valoarea medie a corecțiilor obținute în toate seriile de măsurări;

$\delta T_{ce}$  - contribuția datorată etalonării celulei de referință;

$\delta T_{drift}$  - deriva în timp a celulei de referință;

$\delta T_{rep}$  - contribuția datorată reproductibilității celulei de referință;

$\delta T_{iso}$  - contribuția datorată compoziției izotopice a apei;

$\delta T_{sh}$  - contribuția datorată efectului de auto-încălzire;

$\delta T_{hid}$  - contribuția datorată presiunii hidrostatice;

$\delta T_f$  - contribuția datorată fluxurilor de căldură parazite;

$\delta T_{sis}$  - contribuția datorată efectelor sistematice a punții de măsurare.

Pentru fiecare corecție determinată se evaluează și incertitudinea asociată ei, conform relațiilor:

$\Delta R_{med}$  - contribuția datorată măsurării abaterii PTA etalonate, față de PTA de referință. Întrucât în rezultat este necesară determinarea corecției dintr-o serie de  $n$  observații repetate și independente statistic, incertitudinea standard asociată este una de tip A și reprezintă abaterea standard experimentală a mediei aritmetice a corecției primite,  $\Delta T_{m\grave{a}s}$ . Se calculează cu ajutorul relației:

$$u(\Delta R_{med}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (\Delta R_i - \Delta R_{med})^2}{n \cdot (n - 1)}} / \left(\frac{dR}{dT}\right) \quad (4.6)$$



În cazul efectuării etalonării cu două SPRT, incertitudinea standard de tip A, v-a fi:

$$u(\Delta R_{med}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta R_{1i} - \Delta R_{med})^2 + (\Delta R_{2i} - \Delta R_{med})^2}{n \cdot (n - 1)}} / \left(\frac{dR}{dT}\right) \quad (4.7)$$

$\delta T_{ce}$  - contribuția datorată etalonării celulei PTA de referință, într-un laborator de etalonare. CE stabilește o incertitudine de extinsă,  $U_{ref}$ , (pentru  $k = 2$ ):

$$\delta T_{ce} = \frac{U_{ref}}{2} \quad (4.8)$$

$\delta T_{drift}$  - contribuția dată de deriva în timp a PTA de referință. Valoarea este estimată din istoria etalonărilor sau din informațiile date de producător. Această derivă în timp,  $\Delta T_{drift}$ , nu poate fi folosită ca o corecție dar este luată în considerație la evaluarea incertitudinii. Incertitudinea standard de tip B (distribuție rectangulară) este:

$$u(\delta T_{drift}) = \frac{\Delta T_{drift}}{\sqrt{3}} \quad (4.9)$$

$\delta T_{rep}$  - contribuția datorată reproductibilității PTA de referință. În informația producătorului, este indicată reproductibilitatea PTA de referință. Se estimează că incertitudinea standard tip B, a acestei distribuții rectangulare este:

$$u(\delta T_{rep}) = \frac{\Delta T_{rep}}{\sqrt{3}} \quad (4.10)$$

$\delta T_{iso}$  - contribuția datorată compoziției izotopice a apei. Incertitudinea standard este una tip B, având o distribuție rectangulară [70].

$$u^2(\Delta T_{ISO}) = u^2(A_D) \cdot (\delta D)^2 + u^2(A_{180}) \cdot (\delta^{18}O)^2 + u^2(A_{170}) \cdot (\delta^{17}O)^2 + \quad (4.11)$$

$$+ u^2(\delta_D) \cdot A_D^2 + u^2(\delta_{180}) \cdot A_{180}^2 + u^2(\delta_{170}) \cdot A_{170}^2$$

Unde:  $A_D = (628 \pm 20) \mu K$ ;  $A_{180} = (641 \pm 50) \mu K$ ;  $A_{170} = (57 \pm 5) \mu K$

$\delta T_{hid}$  - contribuția datorată presiunii hidrostactice. Estimația incertitudinii standard de tip B (distribuție rectangulară), se determină cu relația:

$$u^2(\Delta T_{hid}) = \left(\frac{dT}{dh}\right)^2 \cdot [u^2(h_{lic}) + u^2(h_{sprt})] + u^2\left(\frac{dT}{dh}\right)^2 \cdot (h_{lic} - h_{sprt})^2 \quad (4.12)$$

unde:  $u(h_{lic})$  - incertitudinea de măsurare a distanței de la capătul de jos a celulei PTA;  
 $u(h_{sprt})$  - incertitudinea de măsurare a distanței de la mijlocul elementului;  
 $u(dT/dh)$  - incertitudinea coeficientului presiunii hidrostatice.

Contribuțiile datorate măsurării adâncimii de imersie și a mijlocului senzorului SPRT, cu ajutorul riglei gradate, se determină cu ajutorul relației:

$$u(h_{lic}) = \sqrt{u^2(h_{op}) + u^2(h_{mm})} = \left(\frac{\Delta h}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{a}{2 \cdot \sqrt{3}}\right)^2 \quad (4.13)$$

unde:  $u(h_{lic})$  – incertitudinea de măsurare a adâncimii de imersie;  
 $u(h_{op})$  – incertitudinea datorată citirii indicațiilor de către operator;  
 $u(h_{mm})$  – incertitudinea datorată MM utilizat (riglei gradate);  
 $a$  – rezoluția riglei gradate;  $\Delta h$  – eroarea absolută a riglei gradate.

$\delta T_{sh}$  - contribuția datorată efectului de auto-încălzire. Ridicând temperatura acestora peste cea a mediului înconjurător elementul sensibil va începe să disipeze energia dezvoltată. Evaluarea incertitudinii poate fi obținută pe baza abaterilor standard maxime de măsurare,  $\sigma(I)$  și  $\sigma(\sqrt{2} \cdot I)$ , a rezistenței SPRT, la curent de  $I$  mA și la curent de  $\sqrt{2} \cdot I$  mA [69]:

$$u(\Delta R_{sh}) = \sqrt{\sigma(I)^2 + \sigma(\sqrt{2} \cdot I)^2} \cdot \frac{dT}{dR} \quad (4.14)$$

$\delta T_f$  - contribuția datorată fluxurilor de căldură parazite. Estimația corespunde abaterii maxime a dependenței experimentale de cea teoretică, la înălțimea mijlocului elementului sensibil a SPRT de la fundul celulei. Estimația incertitudinii de tip B, se determină cu ajutorul relației:

$$u(\delta T_f) = \frac{\Delta T_f}{\sqrt{3}} \quad (4.15)$$

$\delta T_{sis}$  - contribuția datorată efectelor sistematice ce apar în echipamentele electrice, la măsurarea rezistenței, poate fi apreciată din descrierea tehnică a PM, rezultatelor obținute la etalonarea PM, rezoluția PM, precum și a utilizării rezistorului etalon.

$$u^2(\delta T_{sis}) = \frac{\partial X}{\partial t} \cdot [u^2(\delta X_{ce}) + u^2(\delta X_{drift}) + u^2(\delta X_{rez}) + u^2(\delta R_S)] \quad (4.16)$$

unde:  $\delta X_{ce}$  - etalonarea punții de măsurare;  $\delta X_{drift}$  - deriva în timp a PM;  
 $\delta X_{rez}$  - rezoluția punții;  $\delta R_S$  - etalonarea rezistor etalon.

În cazul utilizării incertitudinii date în certificatul de etalonare,  $U_x$ , incertitudinea standard asociată (pentru  $k = 2$ ) este determinată cu ajutorul relației:

$$u(\delta X_{ce}) = \frac{U_x}{2} \quad (4.17)$$

În cazul utilizării erorii tolerate din descrierea tehnică a punții, incertitudinea standard asociată (distribuție rectangulară) va fi:

$$u(\delta X) = \frac{\Delta X}{\sqrt{3}} \quad (4.18)$$

unde:  $\Delta X$  - eroarea maxim tolerată a punții de măsurare.

Deriva în timp,  $\delta X_{drift}$ , estimată din istoria etalonărilor și componenta datorată rezoluției finite a punții,  $\delta X_{rez}$ , nu pot fi folosite ca corecții dar sunt luate în considerație la evaluarea incertitudinii. Incertitudinile de tip B a acestor distribuții rectangulare sunt:

$$u(\delta X_{drift}) = \frac{\Delta X_{drift}}{\sqrt{3}} \quad (4.19)$$

$$u(\delta X_{rez}) = \frac{\Delta X_{rez}}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad (4.20)$$

Contribuția, datorată utilizării la măsurări a rezistorului etalon,  $\delta R_S$ , depinde de mai mulți factori, cum ar fi instabilitatea rezistenței la variația temperaturii termostatului, în care este imersat rezistorul și incertitudinea dată în certificatul de etalonare [70]:

$$u^2(R_S) = u^2(R_{Sce}) + R_S^2 \cdot [\beta^2 \cdot u^2(t_{st}) + (t_{st} - t_{cal})^2 \cdot u^2(\beta)] \quad (4.21)$$

unde:  $u(R_{Sce})$  - incertitudinea din CE, dată de etalonarea rezistorului de referință,  $\Omega$ ;

$u(\beta)$  - incertitudinea datorată coeficientului de temperatură a rezistorului;

$u(R_{st})$  - incertitudinea datorată fluctuațiilor,  $\Delta t_{st}$ , în termostatul rezistorului etalon,

$\Omega$ .

$$u(R_{st}) = \frac{\Delta t_{st}}{\sqrt{3}} \quad (4.22)$$

Dacă  $t_{st}$  și  $t_{cal}$  sunt egale, incertitudinea datorată coeficientului de temperatură poate fi neglijată.

Incetitudinea standard compusă,  $u_c(\Delta T_{m\acute{a}s})$ , se determină ca rădăcina pătrată pozitivă a estimațiilor incertitudinilor obținute la măsurarea în  $PTA_{ref}$  și în  $PTA$  etalonată, cu ajutorul relației:

$$u_c^2(\Delta T_{mas}) = \left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)^2 \cdot u^2(\Delta R_{med}) + u^2(\delta T_{ce}) + u^2(\delta T_{drift}) + u^2(\delta T_{rep}) + \quad (4.23)$$

$$+u^2(\delta T_{iso}) + u^2(\delta T_{hid}) + u^2(\delta T_{sh}) + u^2(\delta T_f) + 2 \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)^2 \cdot [u^2(\delta X_{ce}) + u^2(\delta X_{drift}) + u^2(\delta X_{rez}) + u^2(\delta R_S)]$$

După determinarea  $u_c(\Delta T_{m\grave{a}s})$ , se calculează incertitudinea extinsă,  $U(\Delta T_{m\grave{a}s})$ , ca incertitudinea standard compusă multiplicată la factorul de extindere  $k$ :

$$U(\Delta T_{mas}) = k \cdot u_c(\Delta T_{mas}) \quad (4.24)$$

În modelul matematic utilizat la estimarea incertitudinii de măsurare, toate mărimile de intrare sunt considerate ca fiind necorelate. Deși între unele contribuții există corelații, și ar trebui estimată, totuși având contribuții ne semnificative, ele pot fi neglijate. Toate componentele se introduc într-un tabel, numit bilanțul de incertitudini.

#### 4.1.2 Evaluarea incertitudinii în punctele fixe ale metalelor

Estimarea incertitudinii de măsurare se efectuează pentru fiecare punct măsurat. Mărimea care interesează la etalonarea celulei PF, este de asemenea abaterea temperaturii,  $\Delta T_{m\grave{a}s}$ , de la temperatura celulei PF de referință,  $T_{ref}$ , măsurată cu ajutorul SPRT. Abaterea temperaturii,  $\Delta T_{m\grave{a}s}$ , de la  $T_{ref}$ , este determinată cu ajutorul relației:

$$\Delta T_{mas} = \Delta R_{med} + \delta T_{ce} + \delta T_{drift} + \delta T_{rep} + \delta T_{iso} + \delta R_{hid} + \delta R_{sh} + \delta T_f + \delta T_{sis} \quad (4.25)$$

unde:

$\Delta R_m$  valoarea medie a corecțiilor obținute în toate seriile de măsurări;

ed

$\delta T_{ce}$  - contribuția datorată etalonării celulei PF de referință;

$\delta T_{drift}$  - deriva în timp a celulei PF de referință;

$\delta T_{rep}$  - contribuția datorată reproductibilității PF de referință;

$\delta T_{imp}$  - contribuția datorată impurităților din PF de referință și cel etalonat;

$\delta T_{sh}$  - contribuția datorată efectului de autoîncălzire;

$\delta T_{hid}$  - contribuția datorată presiunii hidrostatice, în ambele celule;

$\delta T_f$  - contribuția datorată fluxurilor de căldură parazite, în ambele celule;

$\delta T_{sis}$  - contribuția datorată efectelor sistematice.

$\Delta R_{med}$  - contribuția datorată măsurării rezistenței în PF de referință și PF etalonat. Întrucât în rezultat este necesară determinarea corecției dintr-o serie de  $n$  observații independente statistic, incertitudinea standard asociată de tip A, reprezintă abaterea standard experimentală a mediei aritmetice a corecției primite,  $\Delta T_{mas}$ , în echivalent termic, și se calculează cu relațiile 4.6 și 4.7.

$\delta T_{ce}$  - contribuția datorată etalonării PF, se determină cu relația 4.8. În cadrul metodei date, celulele de referință nu sunt etalonate periodic. De aceea ca și în alte etaloane primare, valorile contribuției date se i-au din rezultatele comparărilor internaționale. Periodic, se fac studii privind stabilitatea valorii reproduse. Aceste studii se realizează prin intermediul etalonării unui SPRT în celule etalonului național și apoi în alt institut, ce are demonstrate capacitățile de măsurare.

$\delta T_{drift}$  - contribuția dată de deriva în timp a PF, se determină cu ajutorul relației 4.9.

$\delta T_{rep}$  - contribuția datorată reproductibilității PF de referință se estimează conform relației 4.10. În cadrul cercetărilor periodice a celulelor de PF, această valoare se poate modifica.

$\delta T_{imp}$  - contribuția datorată impurităților din celule PF. Incertitudinea standard de tip B (distribuție rectangulară) este determinată cu ajutorul relației:

$$u(\delta T_{imp}) = \frac{\Delta T_{imp}}{\sqrt{3}} \quad (4.26)$$

$\delta T_{hid}$  - contribuția datorată presiunii hidrostatice. Estimația incertitudinii standard de tip B a acestei distribuții rectangulară se determină cu relația 4.12.

$\delta T_{sh}$  - contribuția datorată efectului de autoîncălzire, se calculează conform relației 4.14.

$\delta T_f$  - contribuția datorată fluxurilor de căldură parazite se calculează conform relației 4.15.

$\delta T_{sis}$  - contribuția datorată efectelor sistematice se calculează conform relației 4.16.

Incetitudinea standard compusă, la etalonarea PS se determină cu ajutorul relației:

$$\begin{aligned} u_c^2(\Delta T_{mas}) = & \left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)^2 \cdot u^2(\Delta R_{med}) + u^2(\delta T_{ce}) + u^2(\delta T_{drift}) + u^2(\delta T_{rep}) + \quad (4.27) \\ & + u^2(\delta T_{iso}) + u^2(\delta T_{hid}) + u^2(\delta T_{sh}) + u^2(\delta T_f) + 2 \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)^2 \cdot \\ & \cdot [u^2(\delta X_{ce}) + u^2(\delta X_{drift}) + u^2(\delta X_{rez}) + u^2(\delta R_S)] \end{aligned}$$

Incetitudinea extinsă,  $U(\Delta T_{mas})$ , se calculează conform relației 4.24. Toate mărimile de intrare sunt considerate ca fiind necorelate.

## 4.2 Validarea metodelor de măsurare dezvoltate

În procesul de validare a metodei de măsurare au fost analizate mai multe caracteristici cum ar fi exactitatea metodei, repetabilitatea, fidelitatea sau reproductibilitatea. Principiul descris, presupune modelul statistic de estimare a exactității (justeții și fidelității) atât a metodei cât și rezultatului obținut. Rezultatul  $y$ , al etalonării este suma a trei componente [26]:

$$y = m + B + e \quad (4.28)$$

unde:  $m$  - reprezintă media generală;  $B$  - componenta de laborator a erorii de justețe;

$e$  - eroarea aleatorie ce survine în fiecare măsurare în condiții de repetabilitate.

*Justețea* reprezintă gradul de concordanță între valoarea medie obținută și valoarea de referință. Valorile erorii de justețe furnizează estimări cantitative ale capabilității metodei de măsurare de a oferi rezultatul corect. Înlocuind media generală cu:

$$m = \mu + \delta \quad (4.29)$$

unde:  $\mu$  - valoarea de referință;  $\delta$  - eroarea de justețe a metodei de măsurare.

Luând în considerație că se examinează rezultatele obținute prin aceeași metodă de măsurare, eroarea de justețe a metodei poate fi ignorată.

*Fidelitatea* reprezintă gradul de concordanță între rezultatele independente ale etalonării la aceeași temperatură, însă dat fiind faptul că rezultatele sunt obținute prin aceeași metodă, în același laborator, de către același operator și la același echipament, putem constata că fidelitatea este în condiții de repetabilitate. *Repetabilitatea* la rândul său reprezintă abaterea standard,  $S_r$ , a rezultatelor obținute. Diferența obținută reprezintă limita de repetabilitate. Pentru determinarea fidelității în condiții de reproductibilitate,  $S_R$ , se repetă măsurările de către alt operator, după aceeași metodă utilizând aceleași echipamente. Diferența dintre rezultatele obținute de doi operatori diferiți, reprezintă limita de reproductibilitate.

$$S_R^2 = S_L^2 + S_r^2 \quad (4.30)$$

unde:  $S_L$  - varianța interlaboratoare. Cazul dat include diferențele dintre diferiți operatori.

Pentru a demonstra corectitudinea introducerii formulelor din metoda elaborată, a fost efectuată validarea aplicației, în următorul mod [26]:

- ◆ s-a realizat etalonarea aceleiași MM, în aceleași condiții, de către diferiți specialiști;
- ◆ s-a prelucrat rezultatele obținute manual în urma efectuării măsurărilor;
- ◆ rezultatele măsurărilor s-au introdus în aplicație și s-a perfectat un raport de măsurare;
- ◆ rotunjirea rezultatelor prin ambele metode s-a efectuat, până la aceeași cifră după virgulă;
- ◆ s-au comparat rezultatele obținute prin ambele metode (manuală și prin aplicație).

Metoda de măsurare se consideră validată, dacă gradul de concordanță între rezultatele măsurării și valorile de referință corespund exactității specificate. Mai jos este prezentat bilanțul de incertitudine a rezultatelor obținute la cercetarea celulei tip TTB, nr. 0/28 (valorile finale sunt prezentate în Anexa 12). Contribuțiile tuturor factorilor ce au influențat rezultatele studiului sunt prezentate în Tabelul 4.1.

**Tabelul 4.1. Bilanțul de incertitudini la validarea rezultatelor celulei PTA**

Sursa de incertitudine	Estimația	Incetitudinea	Distribuția	Sensibilitatea	Contribuția
	$x_i$	$u(x_i)$		$C_i$	$u_c(y_i)$
Repetabilitate	-1,1E-05	2,23E-05	Normală	9,83	0,220
Rezistor etalon	100,0012	5,82E-05	Normală	2,51	0,146
Variația temperaturii Rs	0	2,43E-05	Rectangulară	2,51	0,061
Efectele sistematice a PM	0	5,96E-05	Rectangulară	2,51	0,150
Etalonare $PTA_{ref}$	0	0,00005	Rectangulară	1	0,050
Deriva $PTA_{ref}$	0	2,88E-05	Rectangulară	1	0,029
Reproductibilitate	0	1,15E-05	Rectangulară	1	0,012
Efectul de autoîncălzire	0	4,85E-07	Normală	250,69	0,122
Presiunea hidrostatică	0,000173	0,0029	Rectangulară	0,00073	0,002
Compoziția izotopică	-1,0E-05	3,12E-05	Rectangulară	1	0,031
Fluxuri de căldură	0	3,65E-06	Rectangulară	1	0,004
Efectul de autoîncălzire	0	4,64E-07	Normală	250,69	0,116
Presiunea hidrostatică	0,00016	0,0029	Rectangulară	0,00073	0,002
Compoziția izotopică	6,05E-05	3,12E-05	Rectangulară	1	0,031
Fluxuri de căldură	0	1,213E-05	Rectangulară	1	0,012
Corecția, mK	<b>-0,172</b>			$u_c(\Delta T), mK$	0,360

### 4.3 Implicarea etalonului ETN 02-12 în comparații internaționale

Recunoașterea la nivel internațional a măsurărilor efectuate în țară duce la faptul că produsele fabricate nu necesită măsurări repetate, respectiv se elimină barierele în calea comerțului și crește respectiv competitivitatea produselor autohtone. Însă pentru atingerea acestui scop, este necesar ca echipamentele utilizate, să asigure trasabilitatea metrologică la etaloanele, care și-au demonstrat echivalența unității de măsură. Acest lucru se poate în orice moment de verificat, rezultatele fiind publicate în baza de date a BIPM. Demonstrarea capabilităților de măsurare poate fi realizată doar prin intermediul participării la comparații internaționale [79], [81]. Scopul comparațiilor îl reprezintă diseminarea unității de măsură și asigurarea echivalenței metrologice a etaloanelor naționale, păstrate de regulă la institutele naționale de metrologie. Gradul de echivalență a etaloanelor, ce participă la comparații în cadrul ONM, se determină în raport cu rezultatele comparațiilor cheie BIPM, prin intermediul

măsurărilor, primite de la INM-urile de legătură, care au participat în ambele tipuri de comparații [78].

Odată cu crearea etalonului național ETN 02-12, pe lângă asigurarea uniformității și trasabilității metrologice a unității de temperatură, unul dintre eforturile principale a constat și demonstrarea capabilităților de măsurare și recunoașterea la nivel internațional a măsurărilor efectuate în țară. Cea mai corectă cale în acest sens este îndeplinirea condițiilor stipulate în CIPM MRA [74], care prevede condițiile de recunoaștere reciprocă a măsurilor și a certificatelor de etalonare emise de institutele de metrologie. Sunt stabilite mai multe criterii de recunoaștere:

- ◆ rezultatele comparațiilor, care conduc la o estimare cantitativă a gradului de echivalență;
- ◆ utilizarea de către INM-uri a unor echipamentelor pentru asigurarea calității măsurărilor;
- ◆ participarea fiecărui institut semnatar la comparații corespunzătoare.

Rezultatul acestor acțiuni atribuie institutelor de metrologie participante nivelul de încredere pe care fiecare dintre ele poate să îl indice în declarațiile capabilităților de măsurare, înscrise în baza de date KCDB a BIPM și accesibilă fiecăruia. CIPM MRA cuprinde următoarele angajamente:

- ◆ semnatarii recunosc gradul de echivalență al etaloanelor naționale ale INM-urilor;
- ◆ semnatarii recunosc valabilitatea CE emise de INM-urile participante.

Baza tehnică a CIPM MRA [74] este constituită din ansamblul rezultatelor obținute în cadrul comparațiilor cheie conduse de Comitetele Consultative (CC) ale CIPM, de BIPM și de ORM. Comparațiile realizate de CC și de BIPM sunt denumite *Comparații cheie ale CIPM* iar comparațiile cheie realizate de Organizațiilor Regionale de Metrologie sunt denumite *Comparații cheie ORM*. Rezultatele obținute în cadrul comparațiilor cheie conduc la o estimare cantitativă a gradului de echivalență a etaloanelor naționale. Astfel comparațiile cheie ale CIPM permit să se determine valori de referință, denumite *valori de referință ale comparațiilor cheie*. Gradul de echivalență al etaloanelor reprezintă astfel gradul de conformitate al acestor etaloane cu valorile de referință, precum și măsura în care etaloanele sunt în acord unele cu celelalte. Gradul de echivalență al fiecărui etalon național este exprimat cantitativ prin următorii termeni:

- abaterea valorii sale față de valoarea de referință a comparației cheie;
- incertitudinea acestei abateri (la un nivel de încredere de 95 %).

Gradul de echivalență între două etaloane naționale este exprimat prin:

- diferența abaterilor lor față de valoarea de referință;
- incertitudinea acestei diferențe (la un nivel de încredere de 95 %).



Participarea la o comparare cheie a CIPM este deschisă laboratoarelor care au un nivel de competență și experiență foarte ridicat, adică laboratoarelor care sunt membre ale Comitetelor Consultative. Participarea la comparările cheie ale unei ORM este deschisă tuturor membrilor acelei organizații precum și altor laboratoare ce corespund criteriilor ORM și au competența tehnică necesară. Legătura între o comparare cheie a ORM și cea corespunzătoare a CIPM trebuie să fie asigurată de un număr suficient de laboratoare participante la ambele comparații (nu mai puțin de două), astfel încât transferul valorii de referință să fie stabilit cu o incertitudine rezonabil de mică. Pentru aceasta, metodele utilizate în comparările regionale și evaluarea rezultatelor și incertitudinilor trebuie să fie compatibile cu cele utilizate în comparările cheie ale CIPM. Din cele indicate mai sus, putem spune că comparările cheie ORM servesc la propagarea echivalenței metrologice, stabilite prin comparările cheie CIPM la un număr mai mare de laboratoare naționale. Gradele de echivalență deduse din rezultatele comparațiilor cheie ale ORM au același statut ca și cele ale comparațiilor cheie ale CIPM.

Cea mai bună metodă pentru a compara temperaturile reproduse de către etalonul creat, este compararea celulelor prin metoda comparării directe. În această metodă, celulele trebuie plasate în cuptoare similare iar măsurările efectuate pentru același raport fază lichidă și fază solidă. Această metodă elimină majoritatea erorilor sistematice. Cea mai bună metodă pentru compararea laboratoarelor este aceea de a compara nu numai temperaturile celulelor de PF printr-o comparare directă, ci și reproductibilitatea PF, prin etalonarea unuia sau mai multor SPRT la PF respective. Aceste etalonări includ majoritatea erorilor sistematice prezente în măsurările făcute de fiecare dintre laboratoare. Prin semnarea CIPM MRA a Convenției Metrului au fost deci conturate opțiunile strategice de dezvoltare a metrologiei în Republica Moldova, vizând printre altele, alinierea exactității măsurărilor realizate în țară, cu măsurările efectuate la nivel internațional și recunoașterea deci a valabilității rezultatelor acestor măsurări de către toți semnarii. Pentru atingerea acestor obiective, temele de cercetare au fost în principal orientate spre:

- modernizarea referinței naționale până la nivelul performanțelor descrise în SIT - 90;
- participarea la proiecte de comparații internaționale, în scopul stabilirii gradului de echivalență a etalonului cu referințele naționale din alte țări semnatare ale CIPM MRA.

Reieșind din aceste priorități, începând cu anul 2007, etalonul a participat la mai multe proiecte regionale, în cadrul COOMET (din 2017 și în cadrul EURAMET) cât și bilaterale cu alte institute. În Anexa 13 sunt prezentate unele comparații realizate cu ETN 02-12, inclusiv participarea la următoarele proiecte de comparații internaționale [11]:

- ◆ **COOMET.T-K7:** Key comparison of water triple point cells [85], [91];

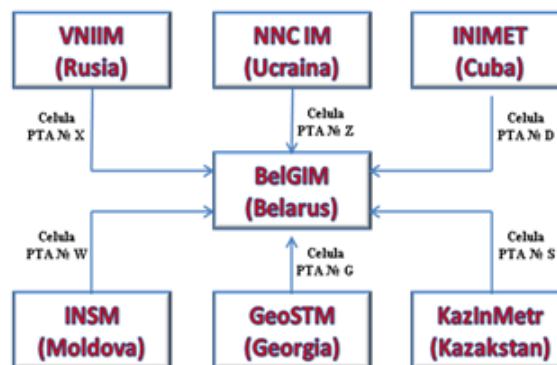
- ◆ **COOMET.T-K3.2:** Realizations of the ITS-90 from 0.01 °C to 419.572 °C [92];
- ◆ **COOMET.T-K3.3:** Realizations of the ITS-90 from 273.16 K to 933.473 K [86], [93].

Pe lângă aceste comparații, etalonul a fost antrenat și în altele, inclusiv bilaterale, cu institute de metrologie din alte state. Aceste rezultate realizate în proiectele COOMET: 642/MD/14 [87], 787/UZ/19 [88], 826/MD/21 [89], 771/MD-a/18 [90], au dus la creșterea credibilității etalonului, precum și la ridicarea prestigiului țării.

#### 4.3.1 Participarea la compararea COOMET.T-K7 în punctul triplu al apei

Compararea cheie COOMET.T-K3.3 *Key comparison of water triple point cells* [91] este o comparare cheie COOMET, ce a fost realizată similar comparării cheie K7 a CCT. În cadrul comparații date (Figura 4.1) au participat șapte institute naționale de metrologie:

- ◆ **VNIIM** – Institutul de cercetări științifice în domeniul metrologiei, Federația Rusă;
- ◆ **BelGIM** – Institutul National de metrologie din Republica Belarus;
- ◆ **INM** – Institutul Național de Metrologie din Republica Moldova;
- ◆ **NNC IM** – Institutul de metrologie din Ucraina;
- ◆ **KazInMetr** – Institutul de metrologie din Kazahstan;
- ◆ **GeoSIM** – Agenția georgiană pe standardizare, reglementări tehnice și metrologie;
- ◆ **INIMET** – Institutul National de cercetări în metrologie din Republica Cuba.



**Fig. 4.1. Schema comparării cheie în PTA**

Selectarea schemei de comparare s-a efectuat în baza analizei minuțioase a schemelor de comparații cheie petrecute anterior [80], [91]. Luând în considerație specificul măsurărilor în PTA, precum și practica obținută la ultimele comparații cheie BIPM K7, în care celulele PTA (etalioanele de transfer) a tuturor participanților la ILC, au fost transmise către laboratorul pilot și se comparau în condiții identice cu două celule PTA ce aparțineau laboratorului, fără luarea în considerație a specificului metodelor de realizare a punctului triplu, deci primindu-se diferențele de temperaturi, realizate de celule în aceleași condiții. Ținând cont că diferențele în metodele de realizare a PTA, de la un institut la altul, sunt nesemnificative și că diferențele dintre

temperaturile reproduse, se datorează în principiu compoziției izotopice și purității apei din celulă, a fost acceptat că rezultatele primite corespund diferenței de reproducere a temperaturii în institutele naționale de metrologie. În scopul participării la compararea dată am adus îmbunătățiri tehnice și am dezvoltat proceduri de măsurare pentru realizarea PTA:

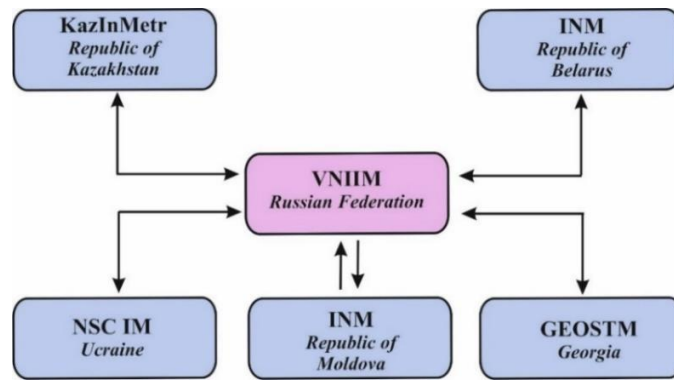
- celulelor din cuarț, fabricație VNIIM și Fluke. Pentru a reduce contribuția incertitudinii datorată compoziției izotopice a apei, am realizat cercetarea comportării celulelor în dependență de analiza izotopică a apei din celulă. Pentru aceasta etalonul a fost dotat cu celule PTA de la diferiți producători, cu diferite compoziții izotopice.
- Incintă termostată model 7312. Conform Protocolului tehnic, celulele PTA trebuie să fie menținute timp de câteva săptămâni. În cadrul etalonului dezvoltat menținerea temperaturii la această valoare este posibilă până la șase săptămâni.
- Punte electrică model Fluke 1590, pentru măsurarea, achiziția și prelucrarea datelor.

De asemenea a fost pentru prima dată elaborată procedura de etalonare a punctelor triplu al apei, care a fost ulterior validată inclusiv prin rezultatele obținute la compararea respectivă. Rezultatele comparării sunt prezentate în Anexa 14 [85], [91].

#### ***4.3.2 Participarea la compararea COOMET.T-K3.3 în punctele fixe ale metalelor***

În urma colaborării eficiente în cadrul COOMET, a fost posibilă participarea la mai multe proiecte comune, în special ce ține de demonstrarea echivalenței unității, reprodusă de etalonul național ETN 02 - 12. Drept rezultat au fost publicate capabilitățile de măsurare în intervalul de la 0,01 °C până la 660 °C, realizate în puncte fixe. În această comparare drept institut ce a asigurat relația de echivalentă a comparării COOMET cu comparările cheie BIPM, a fost VNIIM. În cadrul comparării COOMET.T-K3.3 (Figura 4.2), au participat următoarele institute [92], [93]:

- **VNIIM** – The D.I. Mendeleev All-Russian Institute for Metrology (Federația Rusă);
- **BELGIM** – Belarusian State Institute of Metrology (Republica Belarus);
- **INM** – Institutul National de Metrologie (Republica Moldova);
- **NSC IM** – National Scientific Center "Institute of Metrology" (Ucraina);
- **KazInMetr** – Institutul de metrologie din Kazahstan;
- **GeoSIM** – Agenția Georgiei pe standardizare, reglementări tehnice și metrologie.



**Fig. 4.2. Schema comparării COOMET.T-K3.3**

În cadrul comparării au fost utilizate mai multe instalații de reproducere a PF. Celulele PF utilizate, precum și unele caracteristici metrologice, sunt prezentate în Tabelul 4.2.

**Tabelul 4.2. Caracteristicile PF din componența etalonului ETN 02-12**

Punct fix	Producător	Model	Diametru	Puritatea metalului	Durata platoului
°C			mm	%	ore
TPW (0,01)	Fluke	PTW	8	-	6 săptămâni
Ga (29,7646)	Fluke	5943	8,2	99,99999	17
In (156,5985)	Fluke	5904	8	99,9999	12
Sn (231,928)	Fluke	5905	8	99,9999	9
Zn (419,527)	Fluke	5906	8	99,9999	9
Al (660,323)	Isotech	17672	8	99,9999	9

Caracteristicile depline a echipamentelor pot fi vizualizate în Anexa 2 a COOMET.T-K3.3 [93].

Înainte de efectuarea măsurărilor, etaloanele de transfer, au fost supuse recoacerii și verificării deviației în timpul transportării de la participantul anterior. Au fost realizate:

- o serie de măsurări la temperatura PTA;
- o procedură de stabilizare;
- o a doua serie de măsurări la temperatura PTA.

Valorile obținută în urma primii serii de măsurări în PTA (după introducerea corecțiilor la efectele de autoîncălzire și a presiunii hidrostactice) a fost comunicată laboratorului pilot. După primirea aprobării din partea acestuia, s-a efectuat stabilizarea SPRT prin următoarele procese:

- ◆ S-a introdus termometrul în cuptor la temperatura de 680 °C;
- ◆ A fost respectată temperatura de recoacere a SPRT timp de minim două ore la 680 °C;
- ◆ A fost realizată măsurarea la valoarea  $R_{PTA}$ .

Etalonarea a fost efectuată la toate cele cinci PF acoperite de comparare și la PTA. Am început măsurările cu PF având temperatura cea mai ridicată  $PS_{Al}$ . Apoi am continuat cu celelalte

PF, în ordinea descrescătoare a temperaturii: PTA, PS<sub>Al</sub>, PTA, PS<sub>Zn</sub>, PTA, PS<sub>Sn</sub>, PTA, PS<sub>In</sub>, PTA, PT<sub>Ga</sub>, PTA. Au fost efectuate trei reproduceri independente la fiecare temperatură. În procesul de măsurare am folosit metodele de măsurare din PE pe care le-am dezvoltat anterior.

Conform Protocolului tehnic, am calculat, pentru fiecare PF, valorile rezistențelor  $R_t$  și  $R_{PTA}$ , corecțiile pentru efectele de auto-încălzire și a presiunii hidrostatice, precum și valorile raportului  $W(T_{90})$ . Pentru fiecare celulă de PF am determinat și reprezentat grafic, influența fluxurilor de căldură parazite asupra temperaturii materializate. Evaluarea incertitudinii de măsurare asociată raportului  $W(T_{90})$ , am efectuat luând în considerație funcția de modelare specificată în Protocolul tehnic și metoda PE. Astfel, pentru fiecare PF am realizat:

- ◆ evaluat contribuțiile de incertitudine;
- ◆ calculat incertitudinea standard compusă;
- ◆ am calculat numărul efectiv de grade de libertate;
- ◆ determinat factorul de extindere și incertitudinea extinsă a rezultatului măsurării;
- ◆ întocmit un Raport cu rezultatele măsurărilor pe care l-am transmis laboratorului pilot.

#### 4.3.3 Determinarea echivalenței etalonului față de laboratorul pilot

Măsurarea temperaturii în puncte fixe a fost realizată cu SPRT, nr. 53, reprezentând în etalonul de transfer în această comparare. Rezultatele măsurărilor  $W_i$  și incertitudinile  $U(W_i)$ , corespunzătoare diferențelor de temperatură,  $\Delta T_i = T_{INM} - T_{VNIIM}$ , sunt prezentate în Tabelul 4.3.

**Tabelul 4.3. Rezultatele măsurării în puncte fixe ale SIT-90**

Punctul fix	Laboratorul participant		$\Delta T (T_{INM} - T_{VNIIM})$	U ( $T_{INM} - T_{VNIIM}$ )
	VNIIM	INM		
$W_{FP}$			mK	mK
$W_{Ga}$	1.118 128 1	1.118 129 1	0.25	0.37
$W_{In}$	1.609 734 1	1.609 732 9	-0.32	0.74
$W_{Sn}$	1.892 699 2	1.892 695 2	-1.10	0.80
$W_{Zn}$	2.568 743 1	2.568 743 6	0.14	1.67
$W_{Al}$	3.375 728 7	3.375 728 4	-0.09	2.73

Suplimentar incertitudinilor raportate de către fiecare participant la ILC, a fost necesară estimarea incertitudinii, datorată modificărilor ce pot apărea în SPRT pe parcursul întregii comparări. Ele pot fi cauzate atât de transportarea SPRT de la un participant la altul (inclusiv ieșirea de sub controlul participanților, în cazul utilizării companiilor de transport), cât și în procesul de măsurare (supunerea la temperaturi înalte sau la aceeași temperatură o perioadă îndelungată). Incertitudinea datorită instabilității etalonului de transfer,  $u_{sprr}$  a fost calculată,

luând în considerație ipoteza că distribuția derivei în timp, a SPRT a fost una rectangulară și asimetrică:

$$u_{SPRT} = [(W_{VNIIM})_{fin} - (W_{VNIIM})_{initial}] \cdot \frac{\partial T}{\partial W} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (4.31)$$

Rezultatele instabilității SPRT, pe durata de timp dintre măsurările efectuate la VNIIM și INM, sunt prezentate în Tabelul 4.4.

**Tabelul 4.4. Instabilitatea etalonului de transfer în perioada VNIIM-INM**

Punctul fix	$(W_{VNIIM})_{inițial}$	$(W_{VNIIM})_{final}$	$\Delta T$ , mK	$u_{sprt}$ , (k = 1), mK
Ga	1.118 127 8	1.118 128 2	0.10	0.06
In	1.609 732 4	1.609 733 1	0.18	0.10
Sn	1.892 699 8	1.892 701 0	0.32	0.19
Zn	2.568 741 6	2.568 743 5	0.54	0.31
Al	3.375 726 4	3.375 729 1	0.84	0.49

Contribuția acestei incertitudini de măsurare, prin utilizarea metodei comparării directe între două laboratoare (a diferitor institute de metrologie), utilizând unul și același etalon de transfer, a fost calculată conform relației:

$$U^2(T_{INM} - T_{VNIIM}) = U^2(T_{INM}) + U^2(T_{VNIIM}) + U^2(sprt) \quad (4.32)$$

Drept rezultat a fost obținută echivalența bilaterală a diferenței de temperatură,  $\Delta T$ , și a incertitudinii extinse asociate  $U(\Delta T)$  (pentru  $k = 2$ ), cu luarea în considerație a instabilității temporale a etalonului de transfer. Rezultatele  $\Delta T$  și  $U(\Delta T)$ , este prezentată în Tabelul 4.5.

**Tabelul 4.5. Echivalența bilaterală cu luarea în considerare a instabilității SPRT**

Punctul fix	BelGIM-VNIIM	U ( $\Delta T$ )	KazInMetr-VNIIM	U ( $\Delta T$ )	INM-VNIIM	U ( $\Delta T$ )
	mK	mK	mK	mK	mK	mK
Ga	-0.37	0.40	-	-	0.25	0.39
In	-0.89	1.33	-	-	-0.32	0.77
Sn	-0.27	1.29	-0.64	1.53	-1.10	0.89
Zn	-1.98	1.59	1.37	2.20	0.14	1.78
Al	-0.15	2.76	-2.59	7.95	-0.09	2.90

În tabelul de mai sus sunt prezentate rezultatele determinării gradului de echivalență doar pentru participanții care au utilizat același etalon de transfer.

#### 4.4 Determinarea gradelor de echivalență a etalonului național

Rezultatele comparărilor COOMET au fost estimate în concordanță cu recomandările COOMET [82], [83] și [84]. Acest document permite realizarea trasabilității rezultatelor comparărilor regionale COOMET cu cele cheie ale CIPM (de exemplu în cazul PTA cu

rezultatele comparării CCT-K3). Respectiv rezultatele comparării cheie K3 din protocolul WG8 "Inter-RMO CMC review committee 3-26-03", sunt prezentate ca diferențe [TNMI - ARV (K3)] cu evaluările incertitudinilor lor pentru fiecare punct de referință și fiecare institut. Gradul de echivalență a INM a fost calculat cu relația:

$$d_{INM} = (T_{INM} - T_{VNIIIM}) + (T_{VNIIIM} - ARV_{K3}) \quad (4.33)$$

Incertitudinea asociată a gradului de echivalență a fost determinată cu ajutorul relației:

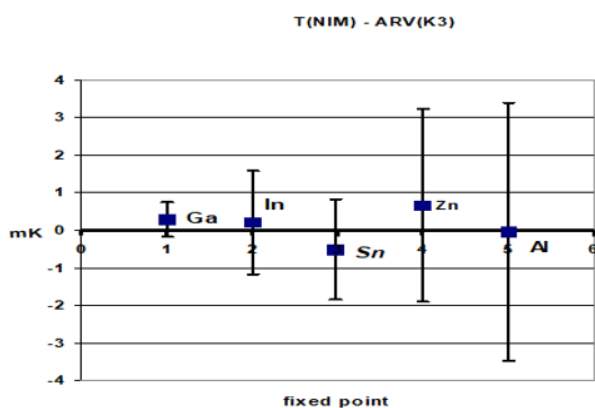
$$U^2(d) = U^2(T_{INM} - T_{VNIIIM}) + U^2(T_{VNIIIM} - ARV_{K3}) \quad (4.34)$$

Drept rezultat a fost posibilă efectuarea legăturii dintre rezultatele măsurărilor obținute la comparare de către etalonul cercetat și cele din CCT-K3. În Tabelul 4.6 sunt prezentate rezultatele finale ale comparării, în baza cărora au fost publicate capabilitățile de măsurare a INM.

**Tabelul 4.6. Rezultatele gradelor de echivalență obținute de etalonul național**

Punctul fix	$T_{INM} - ARV$	$U(T_{INM} - T_{VNIIIM})$	$U(T_{INM} - ARV)$
	mK	mK	mK
Ga	0.30	0.39	0.46
In	0.22	0.77	1.38
Sn	-0.51	0.89	1.33
Zn	0.66	1.78	2.57
Al	-0.04	2.90	3.44

Reprezentarea grafică a rezultatelor obținute este dată în Figura 4.3.



**Fig. 4.3. Diferența obținută [T<sub>INM</sub> - ARV(K3)] pentru fiecare PF**

#### 4.5 Concluzii la capitolul 4

Scopul comparărilor a fost determinarea gradului de echivalență a unității de temperatură, reprodusă de etalonul național construit, ETN 02-12. Rezultatele finale au fost publicate în Baza de date a BIPM în mai multe etape (ultima dată în 31.03.2020). Aceste rezultate au demonstrat

calitatea instalațiilor de reproducere a PF îmbunătățite și cercetate de mine. De asemenea a demonstrat competența de a efectua etalonări cu cea mai înaltă exactitate.

În urma acestor comparații a fost posibilă confirmarea incertitudinilor, pentru publicarea capabilităților de măsurare. Incertitudinea susținută de etalon pentru site-ul web al BIPM, [www.bipm.org](http://www.bipm.org), este considerată confirmată de rezultatele comparației regionale, dacă gradul de echivalență „ $d$ ” al rezultatului, este mai mic decât valoarea dublă a incertitudinii sale:

$$|d| < 2 \cdot u(d) \quad (4.35)$$

Rezultatele comparației în PF pentru toți participanții, sunt prezentate în Tabelul 4.7.

**Tabelul 4.7. Gradul de echivalență „ $d$ ” și incertitudinea extinsă**

Laborator	BelGIM		NSC IM		INM		KazInMetr		GEOSTM	
	d	U(d)	d	U(d)	d	U(d)	d	U(d)	d	U(d)
Punctul fix	mK	mK	mK	mK	mK	mK	mK	mK	mK	mK
Ga	-0.32	0.47	-0.22	0.38	0.30	0.46	-	-	-	-
In	-0.35	1.75	-1.14	1.45	0.22	1.38	-	-	-	-
Sn	0.32	1.63	0.24	1.38	-0.51	1.33	-0.25	1.82	0.81	1.50
Zn	-1.46	2.50	-1.88	2.23	0.66	2.57	2.09	2.87	1.66	2.58
Al	-0.10	3.32	-2.55	3.92	-0.04	3.44	-2.70	8.16	-	-

Ca urmare a rezultatelor obținute în urma comparațiilor etalonului național, a fost posibilă publicarea capabilităților de măsurare a etalonului, precum demonstrarea capacității și funcționalității etalonului. Capabilitățile de măsurare pot fi vizualizate în Anexa 15, precum și în baza de date KCDB a BIPM.



## CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

### ◆ Concluzii generale

Teza de doctorat, intitulată „Contribuții la realizarea etalonului național al temperaturii”, a reprezentat o cercetare complexă care s-a concentrat pe explorarea standardelor și documentelor regionale și internaționale relevante pentru asigurarea trasabilității măsurătorilor în domeniul temperaturii. Prin intermediul acestei cercetări, s-a creat, dezvoltat și aplicat în practică, etalonul ETN 02-12, aliniat cu cerințele și tendințele internaționale în acest domeniu. Această abordare a implicat o serie de măsuri concrete pentru a realiza și declara etalonul național al unității de temperatură. În acest proces, au fost luate în considerație cerințele internaționale pentru asigurarea trasabilității măsurărilor, ce a permis furnizarea unui cadru metodologic pentru etalonarea echipamentelor și pentru realizarea măsurătorilor precise și trasabile.

Este important de subliniat că această cercetare a fost în concordanță cu practicile internaționale, contribuind la dezvoltarea și consolidarea capabilităților naționale de asigurare a trasabilității metrologice în domeniul măsurărilor termice. Astfel, prin aplicarea practicilor existente la nivel internațional, cercetarea a promovat calitatea și precizia măsurărilor la nivel național și a consolidat poziția Republicii Moldova în comunitatea metrologică internațională.

Ca urmare a creării etalonului național al unității de temperatură ETN 02-12, Republica Moldova a devenit una dintre primele state din CSI ce a creat un etalon de la zero.

### ◆ Contribuții teoretice

În teza dată a fost realizată o analiză detaliată a principiilor de funcționare a părților constructive a etalonului, începând cu partea teoretică ce trebuie soluționată, descrisă în SIT-90 și finalizând cu transmiterea unității la consumatorii finali. Totodată s-a pus accentul pe analiza problematicii principalelor efecte, ce apar de la fiecare parte componentă, care au influență asupra etalonului și asupra rezultatului final al unității de temperatură transmise de acest etalon. Au fost abordate și analizate minuțios o serie de documente specifice termometriei, fiind și au fost identificate și menționate următoarele constatări:

- Fundamentarea necesității armonizării bazei naționale de etaloane cu practicile utilizate la nivel internațional, ce este esențială pentru asigurarea trasabilității metrologice. Acest lucru implică modernizarea dotărilor tehnice existente precum și a procedurilor de măsurare.
- Identificarea metodelor de recunoaștere reciprocă a etaloanelor naționale, a certificatelor de etalonare și a măsurărilor efectuate. Acest lucru implică colaborarea cu organizațiile

metrologice internaționale și regionale pentru a asigura comparabilitatea și coerența măsurărilor efectuate.

- Implementarea și menținerea sistemului de management al calității necesar pentru obținerea recunoașterii rezultatelor măsurărilor efectuate la etalon. Acest sistem trebuie să fie conform cu cerințele standardului internațional în conformitate ISO/IEC 17025.
- Asigurarea trasabilității metrologice a rezultatelor, care este esențială pentru susținerea activităților socio-economice în societatea modernă. Organizațiile internaționale, din domeniul infrastructurii calității, cum ar fi EURAMET, COOMET, BIPM, OIML, ISO ILAC și EA, abordează problemele legate de trasabilitatea metrologică și furnizează principii și recomandări pentru asigurarea acesteia.
- Studiarea practicii realizării etaloanelor de temperatură în BRML-INM (România), BelGIM (Belarus) și VNIIM (Rusia), ceea ce a permis perfectarea specificațiilor tehnice inițiale și îmbunătățirea ulterioară a etalonului.

#### ◆ **Contribuții practice obținute**

Scopul principal al acestei lucrări a fost dezvoltarea bazei teoretice și a aplicative pentru construirea etalonului național de temperatură și deci asigurarea uniformității măsurărilor în Republicii Moldova. Cele mai importante contribuții practice prezentate în teză constau în:

- Elaborarea procedurilor de etalonare și estimare a incertitudinii de măsurare, necesare transmiterii unității de măsură de la etalon:
  - PE 3.4/05 Etalonarea celulelor punctului triplu al apei;
  - PE 3.4/06 Etalonarea celulelor pentru realizarea punctelor fixe a SIT-90;
  - PE 3.4/08 Etalonarea SPRT prin metoda punctelor fixe;
  - PE-3.4/01 Etalonarea termometrelor cu rezistență prin metoda comparării directe.

La etapa inițială în ETN 02-07 (prima ediție a etalonului), au fost elaborate proceduri de etalonare bazate pe componentele existente, în intervalul de temperaturi (-40) °C ... 420 °C, conținând atât măsurări prin metoda punctelor fixe, cât și prin metoda comparării directe. Pe parcurs s-a constatat că incertitudinile obținute satisfac doar parțial cerințele înaintate. A fost posibilă validarea doar a PE 3.4/05, prin intermediul participării la compararea COOMET.T-K7. Această comparație a demonstrat funcționalitatea instalației de reproducere a PTA și a dat posibilitatea de validare a metodei utilizate, fiind îmbunătățită procedura de etalonare.

Ulterior ca urmare a modernizărilor și cercetărilor efectuate, a fost posibilă participarea la comparațiile COOMET.T-K3.2, în intervalul 0 ... 420 °C și COOMET.T-K3.3 (0 ... 660) °C. Acest lucru a permis validarea și celorlalte proceduri dezvoltate. Rezultatele obținute, sunt de o importanță crucială pentru asigurarea credibilității măsurărilor efectuate în domeniul

temperaturii, iar prin crearea Etalonului național ETN 02-12 și recunoașterea lui la nivel internațional, Republica Moldova devine parte activă a comunității metrologice internaționale, consolidând încrederea atât a partenerilor interni, cât și a celor externi, în rezultatele măsurărilor. Aceasta contribuie semnificativ la asigurarea uniformității, preciziei și trasabilității măsurărilor efectuate pe teritoriul Republicii Moldova, sprijinind astfel satisfacția consumatorilor.

Pe parcursul cercetărilor etalonului, au fost evaluate mai multe contribuții a incertitudinilor de măsurare asociate factorilor de influență asupra rezultatelor obținute, ceea ce a permis creșterea preciziei de transmitere a unității de măsură. Rezultatele obținute, ce pot fi accesate site-ul <https://www.bipm.org/kcdb/>, au confirmat atât valoarea unității reproduse, cât valorile incertitudinii. Până în prezent au fost aprobate și publicate în baza de date a KCDB 69 de tabele CMC (capabilități de etalonare).

Prin finalizarea comparărilor în cadrul COOMET și prin recunoașterea sistemului de management al calității, au fost îndeplinite cele două criterii fundamentale pentru recunoașterea, de către celelalte INM-uri semnatare ale CIPM MRA:

- etalonului național, ETN 02-12, în intervalul cuprins între  $0\text{ }^{\circ}\text{C} \div 660\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- certificatelor de etalonare, emise în intervalul de temperaturi  $(-80)\text{ }^{\circ}\text{C} \div 660\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Drept urmare a recunoașterii internaționale, la moment unitatea de temperatură este transmisă, prin operații de etalonare, anual peste 1400 de MM (2023). Acest lucru este elocvent, dacă comparăm cu anul 2007, când etalonări au fost efectuate doar câteva unități, și acelea nefiind recunoscute la nivel internațional. Contribuțiile aduse etalonului au permis implicarea și în proiecte internaționale în alte domenii a metrologiei [26] precum și a meteorologiei [94].

#### ◆ **Recomandări pentru cercetări viitoare**

În cadrul acestei teze au fost realizate lucrări experimentale, iar rezultatele comparărilor au demonstrat echivalența unității de temperatură reprodusă de etalonul creat. Cu toate acestea, există încă unele întrebări conexe care ar trebui să fie investigate pentru viitor. Drept recomandări generale sunt următoarele:

- Pentru a asigura în totalitate necesitățile țării în măsurări trasabile a unității de temperatură, este recomandabil ca intervalul de măsurare să fie lărgit prioritar în temperaturi mici. Studiile efectuate de mine, presupun că la moment este suficient crearea instalației de etalonare la temperatura azotului lichid ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), fiind din punct vedere economic cu mult mai eficientă decât realizarea instalației punctului triplu al argonului ( $-189\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).
- Pentru micșorarea incertitudinilor de măsurare, conform metodelor dezvoltate, este recomandabil dotarea etalonului cu termostate mai stabile pentru imersarea rezistoarelor etalon, care au o influență asupra tuturor măsurărilor cu etalonul.

- Aplicațiile soft dezvoltate, vor necesita, modificări după implementarea noii definiții a unității de temperatură. Totuși în viitorul apropiat (de minim 5 ani), modificarea SIT-90 încă nu se prevede, respectiv se poate spune că ETN 02-12 va putea să fie utilizat fără dificultăți.
- Studiind starea etaloanelor de temperatură a statelor din jur, este recomandabil, colaborarea privind utilizarea etalonului și de statele din jur, ridicând prin aceasta prestigiul INM și a Republicii Moldova. Deja de unitatea realizată la etalon, au beneficiat laboratoare din Georgia, Uzbekistan și Tadjikistan. Rezultatele obținute ar permite diseminarea unității de temperatură și pe piața europeană, care are exigențe mult mai mari, și ar permite din resursele acumulate, dezvoltarea continuă a etalonului.

#### ◆ **Rezumat al contribuțiilor**

Cele mai importante contribuții aduse la crearea și dezvoltarea etalonului național al unității de temperatură, descrise în această teză sunt:

- Realizarea studiului privind necesitățile de precizie a realizării temperaturii pe teritoriul țării precum și a intervalului cel mai solicitat, pentru care trebuie construit etalonul.
- Realizarea sarcinii tehnice precum și participarea la toate etape de dotare a etalonului cu echipamente și dispozitive necesare.
- Crearea documentației necesare, în conformitate cu RGML 09 [36].
- Elaborarea și validarea procedurilor de etalonare, prin intermediul cărora se diseminează unitatea de temperatură realizată la etalon.
- Realizarea cercetărilor părților componente a etalonului, fiind aduse îmbunătățiri caracteristicilor metrologice.
- Ca urmare a cercetărilor au fost elaborate proceduri de evaluare și estimare a incertitudinilor de măsurare, în care au fost luate în considerație rezultatele cercetărilor, fiind posibile micșorarea incertitudinilor asociate rezultatelor.
- Participarea activă în cadrul organizațiilor regionale de metrologie (COOMET și EURAMET) și participarea la comparări internaționale și bilaterale în aceste organizații. Comparările au fost efectuate în cadrul COOMET, lista fiind prezentată în Anexa 14.
- Demonstrarea echivalenței unității de temperatură reprodusă de etalon și publicarea capabilităților de măsurare, lista fiind prezentată în Anexa 15.

## **BIBLIOGRAFIE**

- [1] CERNICA I. *Dezvoltarea conceptului de temperatură*. Sebeș: a XIII-a Conferință Națională

Multidisciplinară – cu participare internațională, 2013. pp. 153-160

- [2] **BORDIANU C.** ș.a. *Stadiul actual al metrologiei în Republica Moldova*. București: Revista „Metrologie”, 1/2011, 9 p. ISSN 1220-546X
- [3] Hotărârea Guvernului Republicii Moldova cu privire la aprobarea Regulamentului de organizare și funcționare a Institutului National de Metrologie: Nr. 976 din 16.08.2016;
- [4] Hotărârea Guvernului cu privire la aprobarea Regulamentului de organizare și funcționare a Institutului National de Metrologie: Nr. 943 din 28.12.2022;
- [5] POPA M. *Istoria descoperirii termometrului și a scărilor de temperatură*. Bălți: Universitatea de Stat „Alec Russo”. 14 p.
- [6] MANGUM B. ș.a. *The Kelvin and Temperature Measurements*, SUA: Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 2001, vol. 106. 45 p.
- [7] PRESTON-THOMAS, H. *The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)*, BIPM: Metrologia, vol. 27, 1990, Disponibil: <https://doi.org/10.1088/0026-1394/27/1/002>
- [8] Hotărârea Guvernului Republicii Moldova cu privire la aprobarea Programului de dezvoltare a Sistemului National de Etaloane pe anii 2003-2008: Nr. 1169 din 29.09.2003
- [9] Legea metrologiei Nr. 19. În *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*: nr. 100-105 din 15.04.2016.
- [10] SM EN ISO/IEC 17025:2018 *Cerințe generale pentru competența laboratoarelor de încercări și etalonări*. Chișinău: ISM, 2018. 43 p.
- [11] **BORDIANU C.** *Воспроизведение единицы температуры в Республике Молдова и подтверждение её эквивалентности на международном уровне*. Revista Metrologie, Nr. 2(16), 2015, pp. 17-22, Institutul Național de Metrologie, Chișinău; ISSN: 2345-1289.
- [12] KALININ M. AND KONONOGOV S. *Redefinition of the unit of thermodynamic temperature and the international (SI) system of units*, Teplofiz. Vys. Temp., 48, No. 1, 2010
- [13] GAIȚĂ S. *Contribuții la realizarea etalonului primar al unității de temperatură în domeniul cuprins între punctul triplu al argonului (-189,3442 °C) și punctul de solidificare al argintului (961,78 °C)*, Teză de doctorat, București, 2007.
- [14] Guide to the Realization of the ITS-90. *Platinum Resistance Thermometry*. BIPM, 56 p.
- [15] Guide to the Realization of the ITS-90. *Platinum Resistance Thermometry, Appendix 3: Summary of typical Type B uncertainties for the calibration of SPRTs at fixed points*, BIPM.
- [16] The International System of Units (SI). Sèvres: BIPM, 2022, ediția 9, ver 2.01. 220 p.
- [17] SM SR Ghid ISO/CEI 99:2012 *Vocabular internațional de metrologie. Concepte fundamentale și generale și termeni asociați (VIM)*.

- [18] **BORDIANU C.**, ș.a. *New definition of temperature unit within the context of SI units redefinition*. Revista Metrologie, Nr. 8(28), 2018, pp. 13-19, Institutul Național de Metrologie, Chișinău; ISSN: 2345-1289.
- [19] **BORDIANU C.** *Contribuția și rolul temperaturii în realizarea etaloanelor primare ale unităților de măsură SI*. Chișinău: Revista Metrologie, Nr. 4 (14), 2014. pp. 8-15, ISSN: 2345-1289.
- [20] *Mise en pratique for the definition of the kelvin in the SI*. Sèvres: BIPM, 2019, ediția 9. 13 p.
- [21] **POKHODUN A.** *Переопределение кельвина и перспективы совершенствования ГПЭ единицы температуры выше 0 °C*. Sanct Petersburg. 36 p.
- [22] **POPESCU I.**, *Încercările de redefinire a unităților fundamentale ale Sistemului Internațional de Unități (SI) plecând de la constantele fizice fundamentale*, București: Revista "Metrologie", 2007, vol. LIV, nr. 1-4. 14 p.
- [23] **MILLS I.** ș.a. *Redefinition of the kilogram, ampere, kelvin and mole: a proposed approach to implementing CIPM recommendation 1 (CI-2005)*. Sèvres: BIPM, 2006, revista Metrologia, vol. 43, 227, Disponibil: DOI: 10.1088/0026-1394/43/3/006.
- [24] **GAISER C.** *The Kelvin in the new SI*, EURAMET TC-T , Brussels: 2011. 46 p.
- [25] **WHITE D.R., FISCHER J.** *The Boltzmann constant and the new kelvin*, Metrologia, 2015, vol. 52, p. S213-S216
- [26] **BORDIANU C.** ș.a. *Asigurarea trasabilității metrologice în umiditate*. Revista Metrologie, Nr. 1(19), 2016, pp. 9-14, Ed.: Institutul Național de Metrologie, Chișinău; ISSN: 2345-1289.
- [27] *Guide to the Realization of the ITS-90. Introduction*. Sèvres: BIPM, 2018. 23 p.
- [28] **MANGUM B.** ș.a. *Guidelines for realizing the International Temperature Scale of 1990*, SUA: 1990, NIST Technical Note 1265
- [29] **ANCSIN J.** *Non-uniqueness of the ITS-90*. Sèvres: BIPM, Revista Metrologia, 1996, vol. 33. Disponibil: DOI 10.1088/0026-1394/33/1/2
- [30] *Supplementary Information for the International Temperature Scale of 1990*. Sèvres: BIPM, Revista Metrologia, 1997, vol. 34 427. 201 p. Disponibil: DOI 10.1088/0026-1394/34/5/8
- [31] *The microK User Maintenance Manual / Handbook*, Isotech, ver. 1.02. 118 p.
- [32] **THOMAS P.** *First accuracy evaluation of NIST-F2*. Sèvres: BIPM, Revista Metrologia, 2014, vol. 51, p. 174, Disponibil: DOI 10.1088/0026-1394/51/3/174
- [33] **Fluke Corporation**, *5681, 5683, 5684, 5685 Standard Platinum Resistance Thermometer User's Guide*, 2014. 29 p.

- [34] PERUZZI A. *The triple point of water and its use in thermometry*. Delft, 2006. 7 p.
- [35] **BORDIANU C.** *Comparări cheie COOMET în punctul triplu al apei a etaloanelor naționale a unității de temperatură*. Lucrările Conferinței Internaționale SIELMEN 2013, Chișinău, 6 p., ISBN 9975-9638-6-2.
- [36] RGML 09:2015 Sistemul National de Metrologie. Elaborarea, aprobarea, conservarea, utilizarea, compararea, perfecționarea etaloanelor naționale ale unităților de măsură, precum și înregistrarea/radierea acestora din Registrul de stat al etaloanelor unităților de măsură. În *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*: nr. 499-503/1787 din 21.12.2018, 12 p.
- [37] SM GOST 8.558:2011 Sistemul de stat de asigurare a uniformității măsurărilor. *Schema de stat de ierarhizare a mijloacelor de măsurare a temperaturii*. INSM, 22 p.
- [38] ZHAO M. and Strouse G. *VSMOW Triple Point of Water Cells: Borosilicate versus Fused-Quartz*, Utah, SUA: Fluke Corporation, 16 p.
- [39] Fluke Corporation, *2031A Quick Stick User's Guide*, 2005. 14 p.
- [40] Fluke Corporation, *7312 Triple Point of Water Maintenance Bath*, User's Guide, 2013. 77 p.
- [41] SAKURAI H. *Hydrostatic Pressure Correction Coefficient of the Triple Point Cell of Water*. Sèvres: BIPM, CCT/05-11. 6 p.
- [42] PE 3.4/05 *Etalonarea celulelor punctului triplu al apei*, INM, Chișinău: 2014.
- [43] Fluke Corporation, *9114 Freeze Point Furnace*, User's Guide, 2004. 63 p.
- [44] Fluke Corporation, *9230 Gallium Cell Maintenance System*, User's Guide, 2005. 70 p.
- [45] Fluke Corporation, *5943 Gallium Melting Point Cel*, User's Guide, 2004. 18 p.
- [46] Fluke Corporation, *9117 Furnace*, User's Guide. 55 p.
- [47] Fluke, *5904/5905/5906/5907/5908/5909 Metal Freeze Point Cell*, User's Guide, 2004. 22 p.
- [48] Fluke Corporation, *5900E Mercury Triple Point Cell*, User's Guide, 2004. 20 p.
- [49] GOST R 8.814:2013, *The cells for the reference points of the temperature scale*. Standard procedure for verification and calibration, Moscova, 18 p.
- [50] XUMO Li ș.a. *Realization of ITS-90 from 273.15 K through 1234.93 K: One Company's Approach*, Hart scientific Inc., 11 p.
- [51] BORDNICOV A. *Разработка и исследование миниатюрных ампул реперных точек для эталонных мер температуры*, SGGA, Novosibirsk: 2010
- [52] PE 3.4/06 *Etalonarea celulelor pentru realizarea punctelor fixe a SIT-90*, Institutul Național de Metrologie, Chișinău: 2021.
- [53] RONG D. ș.a. *Study of the Influence of Inducing Nucleation on the Performance of the Freezing Temperature Plateau of Metal Fixed-Point Cells*, Fluke Corp., 2006. 11 p.

- [54] **BORDIANU C.** *Determination of error of reproduction of the temperature at point of solidification of aluminium.* Revista Metrologie, Nr. 1(35), 2020, pp. 14-21, Institutul Național de Metrologie, Chișinău; ISSN: 2345-1289.
- [55] Guide to the Realization of the ITS-90. *Platinum Resistance Thermometry, Appendix 1: Alternative interpolating functions for special applications*, Sèvres: BIPM, 12 p.
- [56] Guide to the Realization of the ITS-90. *Platinum Resistance Thermometry, Appendix 2: Typical resistance ratios and sensitivity factors for SPRTs in the ITS-90, as well as the propagation of uncertainty at the triple point of water.* Sèvres: BIPM, 2 p.
- [57] WHITE D., STROUSE G. *Observations on sub-range inconsistency in the SPRT interpolations of ITS-90.* Sèvres: BIPM, revista Metrologia, 2009, vol. 46, p. 101-108. Disponibil: 10.1088/0026-1394/46/1/013.
- [58] KEMP R. *The Reference Function for Platinum Resistance Thermometer Interpolation between 13,8033 K and 273,16 K in the International Temperature Scale of 1990.* Sèvres: BIPM, 2019, revista Metrologia, vol. 28 327, Disponibil: DOI 1088/0026-1394/28/4/004.
- [59] ANCSIN J. *Oxidation of platinum resistance thermometers*, Proc. Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry, New York: 2003, vol. 7. pp. 345-349
- [60] BATAGELJ V. ș.a. *Methods of reducing the uncertainty of the self-heating correction of a standard platinum resistance thermometer in temperature measurements of the highest accuracy*, Meas. Sci. Tech. 2003. 14 p.
- [61] ZHAO M. ș.a. *Improving the Stability of Standard Platinum Resistance Thermometers*, NCSL International Workshop and Symposium, 2008. 9 p.
- [62] ZHAO M. ș.a. *Methods for evaluating the condition of platinum resistance thermometers.* Utah, SUA: Fluke Corporation, 7 p.
- [63] ZHIRU K. ș.a. *Study of the ITS-90 non-uniqueness for the standard platinum resistance thermometer in the sub-range 0 °C to 419.527 °C.* Sèvres: BIPM, 2002, revista Metrologia, vol. 39 127, Disponibil: DOI 10.1088/0026-1394/39/2/2.
- [64] PEARCE J.V. ș.a. *The optimization of self-heating corrections in resistance thermometry.* Sèvres: BIPM, 2013, Metrologia, vol. 50 345, Disponibil: DOI 10.1088/0026-1394/50/4/345.
- [65] PEARCE J.V. ș.a. *Optimising the extrapolation to zero current in SPRT self-heating corrections*, Working Document of BIPM CCT, 26th Meeting, Document CCT/12-16. 2012.
- [66] SM SR Ghid ISO/CEI 98-3:2011 *Incertitudine de măsurare. Partea 3: Ghid pentru exprimarea incertitudinii de măsurare (GUM:1995).* INSM, 2011. 137 p.
- [67] FAHR M. ș.a. *A new method for the quantification and correction of thermal effects on the*



- realization of fixed points*, Int. J. Thermophys, 2008. pp. 126-138.
- [68] GAITA S. *Evaluarea incertitudinii de măsurare la punctele fixe de definiție ale SIT-90 din domeniul de temperatura (0...961.78) °C*, București: 2000, Metrologie, vol. XLVII, pp. 34-41.
- [69] DINU C. și NEAGU M. *Self-heating effect research for a SPRT measuring the triple point of water*. 2014. 8 p., ISSN 1223-7027.
- [70] CCT-WG3 on Uncertainties in Contact Thermometry: *Uncertainties in the Realization of the SPRT sub-ranges of the ITS-90*, Sèvres: BIPM, CCT/08-19-rev.2, 89 p.
- [71] JCGM 100:2008 (GUM 1995 with minor corrections). *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*. Sèvres: BIPM, 2008. 134 p.
- [72] JCGM GUM-6:2020. *Guide to the expression of uncertainty in measurement - Part 6: Developing and using measurement models*. Sèvres: BIPM, 2020. 103 p.
- [73] Meyer C., Ripple D. *Determination of the uncertainties for ITS-90 realization by SPRTs between fixed points*. Sèvres: BIPM, 2006, revista Metrologia, vol. 43 327, Disponibil: DOI 10.1088/0026-1394/43/5/001.
- [74] Mutual recognition of national measurement standards and of calibration and measurement certificates issued by national metrology institutes, Sèvres: BIPM, 1999. 48 p.
- [75] PE-3.4/01 *Etalonarea termometrelor cu rezistență prin metoda comparării directe*. Chișinău: Institutul Național de Metrologie, 2018.
- [76] PE-3.4/03 *Etalonarea termometrelor termoelectrice*. Chișinău: Institutul Național de Metrologie, 2019.
- [77] PE 3.4/08 *Etalonarea termometrelor cu rezistență din platină etalon prin metoda punctelor fixe*. Chișinău: Institutul Național de Metrologie, 2018.
- [78] **BORDIANU C.** *Rezultatele colaborării internaționale in domeniul temperaturii*. Chișinău: INM, 2013, Revista Metrologie, Nr. 3(9), pp. 17-19, ISSN: 2345-1289.
- [79] SM SR EN ISO/CEI 17043:2011 *Evaluarea conformității. Cerințe generale pentru încercările de competență*. Chișinău: INSM, 2011, Revista Metrologie, 52 p.
- [80] CCT Guidelines for comparisons. Sèvres: BIPM, 2020. 5 p.
- [81] Regulation on the COOMET Technical Committee “Thermometry and Thermal Physics” (TC 1.10), COOMET, 2022. 8 p.
- [82] R/GM/11:2021. *Regulations on Comparisons of Measurement Standards of COOMET National Metrology Institutes and Designated Institutes*, 2021. 7 p.
- [83] R/GM/14:2016 *Guidelines for data evaluation of COOMET key comparison data*, 2016. 6 p.

- [84] R/GM/19:2016 Guideline on COOMET supplementary comparison evaluation, 2016. 5 p.
- [85] **BORDIANU C.** *Comparări cheie COOMET în punctul triplu al apei a etaloanelor naționale a unității de temperatură.* Chișinău: 2012, Revista Metrologie, vol. Nr. 2(4), pp. 5-12.
- [86] **BORDIANU C.** *COOMET key comparison of national measurement standards of temperature unit at the triple point of water to the solidification point of aluminum.* Chișinău, 2020, Revista Metrologie, Nr. 2(36), pp. 4-11, ISSN: 2345-1289.
- [87] **BORDIANU C.** ș.a. *Calibration of industrial platinum resistance thermometers in thermostats (-40 °C to 420 °C).* Sèvres: BIPM, 2019, revista Metrologia, vol. 56, 03003, Disponibil: DOI: 10.1088/0026-1394/56/1A/03003.
- [88] COOMET 787/UZ/19. *Pilot comparisons of measurements in the field of calibration of platinum thermometers.* 2019. 9 p.
- [89] COOMET 826/MD/21 *Supplementary comparisons of standards for the relative humidity unit.* 2022. 4 p.
- [90] COOMET 771/MD-a/18. *Pilot comparisons in the area of platinum resistance thermometers calibration in fixed points from triple point of mercury (-38.8344 °C) to melting point of gallium (29.7646 °C).* 2021. 4 p.
- [91] DIKUN T. și KOZLOV P. *Final Report of COOMET.T-K7: Regional key comparison of water triple point cells.* Minsk, 2012. 35 p.
- [92] POKHODUN A. *Final report on key comparison COOMET.T-K3.2 (COOMET theme No. 494/RU/10): Realizations of the ITS-90 from 0.01 °C to 419.572 °C, 2010–2012.* Sèvres: BIPM, 2013, revista Metrologia, vol. 50, 03001, Disponibil: DOI: 10.1088/0026-1394/50/1A/03001.
- [93] POKHODUN A., **BORDIANU C.** ș.a. *Realizations of the ITS-90 from 273.16 K to 933.473 K (COOMET.T-K3.3).* Sèvres: BIPM, 2019, revista Metrologia, vol. 56, 03001, Disponibil: DOI 10.1088/0026-1394/56/1A/03001.
- [94] LANZA, L., MERLONE A., **BORDIANU C.** ș.a. *Calibration of non-catching precipitation measurement instruments: A review.* Meteorological Applications, vol. 28(3), e2002, 2021, 21 p., Disponibil: <https://doi.org/10.1002/met.2002>.
- [95] Ghid privind perfectarea tezelor de doctorat și a autoreferatelor. CNAA, Nr.AT03/11 din 23 aprilie 2009. 22 p.

# ANEXE

## Anexa 1. Sistemului Internațional de Unități SI și constantele fundamentale

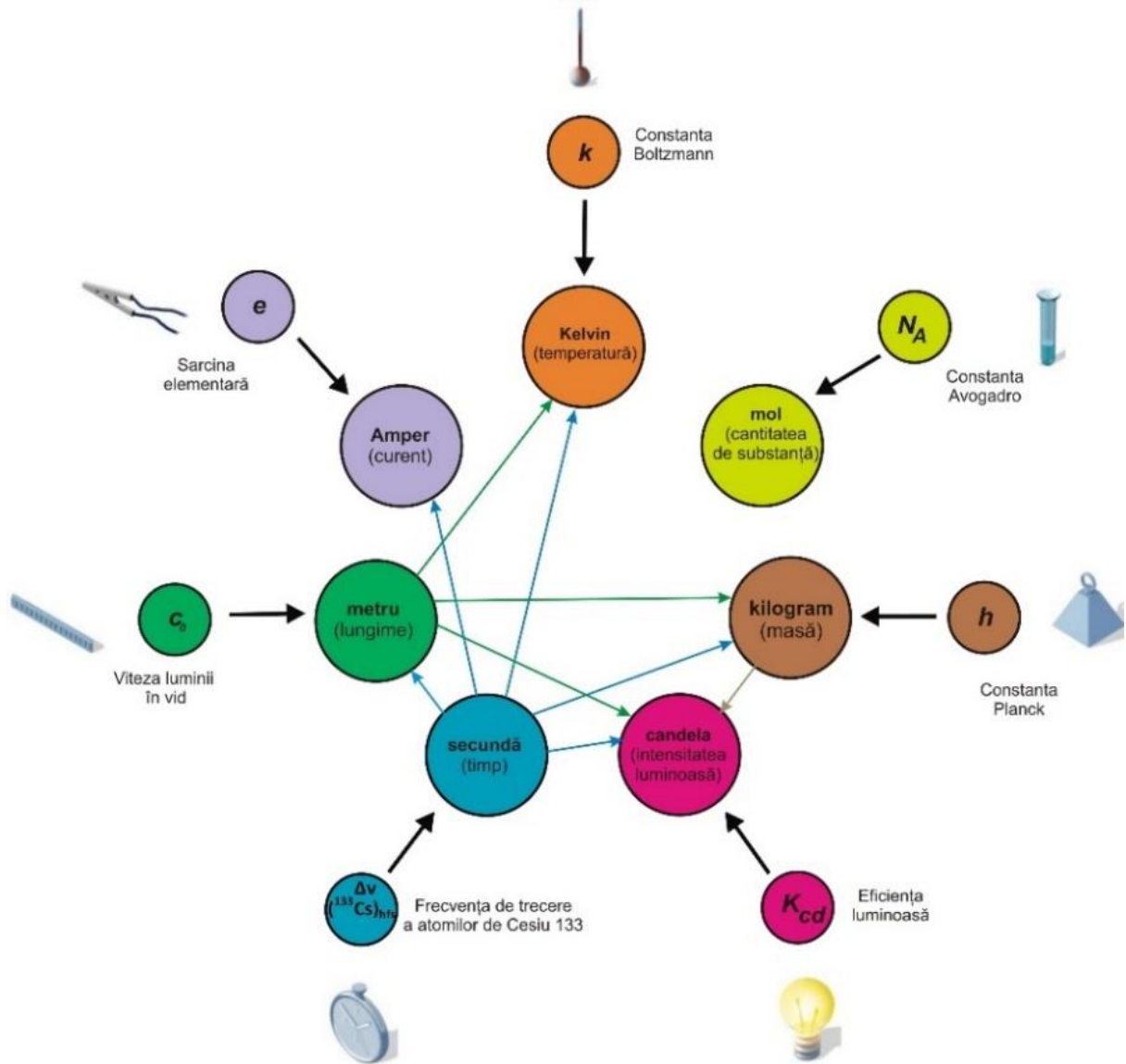


Fig. A1. Sistemului Internațional de Unități, redefinit pe constante fundamentale

## Anexa 2. Estimarea incertitudinii în realizarea etalonului național al umidității

- Temperaturile punctului de rouă / îngheț pot fi determinate din următoarele relații:

Temperatura punctului de rouă:

$$e_w(t_d) = e_s(t_s) \cdot \frac{f(t_s, P_s)}{f(t_d, P_c)} \cdot \frac{P_c}{P_s} \cdot \eta_s \quad (\text{A2.1})$$

Temperatura punctului de îngheț:

$$e_g(t_f) = e_s(t_s) \cdot \frac{f(t_s, P_s)}{f(t_f, P_c)} \cdot \frac{P_c}{P_s} \cdot \eta_s \quad (\text{A2.2})$$

$f(t_s, P_s)$ ,  $f(t_c, P_c)$  – factori de multiplicare evaluați la temperatura și presiunea de saturație, respectiv la temperatura și presiunea din cameră;

$e_s$  – presiunea vaporilor de saturație;

$e_w$  – presiunea vaporilor de saturație de asupra apei;

$e_g$  – presiunea vaporilor de saturație de asupra gheții;

$\eta_s$  – eficiența de saturație;

$t_d$ ,  $t_f$ ,  $t_c$ ,  $t_s$  – temperaturile punctului de rouă, îngheț, din cameră și din saturator;

$P_c$ ,  $P_s$  – presiunile din cameră și saturator.

- Modelul matematic al măsurărilor

Pentru temperatura punctului de rouă

$$u^2(t_d) = \left(\frac{\partial t_d}{\partial t_s}\right)^2 \cdot u^2(t_s) + \left(\frac{\partial t_d}{\partial P_s}\right)^2 \cdot u^2(P_s) + \left(\frac{\partial t_d}{\partial P_c}\right)^2 \cdot u^2(P_c) + \left(\frac{\partial t_d}{\partial \eta_s}\right)^2 \cdot u^2(\eta_s) + u^2(t_{dref}) + u^2(t_{dmas}) \quad (\text{A2.3})$$

Pentru temperatura punctului de îngheț

$$u^2(t_f) = \left(\frac{\partial t_f}{\partial t_s}\right)^2 \cdot u^2(t_s) + \left(\frac{\partial t_f}{\partial P_s}\right)^2 \cdot u^2(P_s) + \left(\frac{\partial t_f}{\partial P_c}\right)^2 \cdot u^2(P_c) + \left(\frac{\partial t_f}{\partial \eta_s}\right)^2 \cdot u^2(\eta_s) + u^2(t_{fref}) + u^2(t_{fmas}) \quad (\text{A2.4})$$

- Determinarea corecțiilor și a incertitudinilor asociate acestora

Componentele incertitudinii, ce țin de generarea punctului de rouă/îngheț, sunt datorate presiunilor din saturator și cameră, temperaturii din saturator și eficienței saturatorului. Ținând cont de relațiile A2.3 și A2.4, analiza componentelor va fi efectuată pentru fiecare valoare separat, fiind ulterior combinate la obținerea incertitudinii extinse.

- Incertitudinea datorată presiunilor din saturator și cameră  $P_c, P_s$

$$u_c^2(P_c, P_s) = u^2(\delta P_c) + u^2(\delta P_s) + u^2(\delta P_{c\text{drift}}) + u^2(\delta P_{s\text{drift}}) + u^2(\delta P_{c\text{rez}}) + u^2(\delta P_{s\text{rez}}) \quad (\text{A2.5})$$

În care:

$\delta P_c, \delta P_s$  – contribuția dată de etalonarea traductoarelor de presiune din saturator și cameră:

$$\delta P_c = \frac{U_{Pc}}{2}; \delta P_s = \frac{U_{Ps}}{2} \quad (A2.6)$$

În care:  $U_{Pc}, U_{Ps}$  – incertitudinea extinsă (pentru  $k = 2$ ), din certificatul de etalonare.

- $\delta P_{c\ drift}, \delta P_{s\ drift}$  – contribuția dată de deriva în timp a traductoarelor de presiune din cameră și saturator. Abaterea indicației traductoarelor față de ultima sa etalonare este estimată din istoria etalonărilor. Această derivă în timp ( $d_{Pc}, d_{Ps}$ ) nu poate fi folosită ca o corecție dar poate fi luată în considerație la evaluarea incertitudinii. Incertitudinea standard a acestei distribuții dreptunghiulare este:

$$u(\delta P_{c\ drift}) = \frac{d_{Pc}}{\sqrt{3}}; u(\delta P_{s\ drift}) = \frac{d_{Ps}}{\sqrt{3}} \quad (A2.7)$$

- $\delta P_{c\ rez}, \delta P_{s\ rez}$  – contribuția dată de rezoluția traductoarelor de presiune. Incertitudinea asociată de tip B a acestei distribuții dreptunghiulare este ( $d_{Pc\ rez}, d_{Ps\ rez}$  sunt rezoluțiile traductoarelor de presiune):

$$u(\delta P_{c\ rez}) = \frac{d_{Pc\ rez}}{2 \cdot \sqrt{3}}; u(\delta P_{s\ rez}) = \frac{d_{Ps\ rez}}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad (A2.8)$$

- Incertitudinea datorată temperaturii din saturator,  $u(t_s)$

$$u_c^2(t_s) = u^2(\delta t_s) + u^2(\delta t_{s\ drift}) + u^2(\delta t_{s\ rez}) + u_r^2(e) + u^2(t_{s\ eff}) \quad (A2.9)$$

- $\delta t_s$  – contribuția dată de etalonarea traductorului de temperatură din saturator:

$$\delta t_s = \frac{U_{ts}}{2} \quad (A2.10)$$

În care:  $U_{ts}$  – incertitudinea extinsă (pentru  $k = 2$ ), din certificatul de etalonare.

- $\delta t_{s\ drift}$  – contribuția dată de deriva în timp a traductorului de temperatură din saturator. Abaterea indicației față de ultima sa etalonare este estimată din istoria etalonărilor. Această derivă în timp ( $d_{ts}$ ) nu poate fi folosită ca o corecție dar poate fi luată în considerație la evaluarea incertitudinii. Incertitudinea standard a acestei distribuții dreptunghiulare este:

$$u(\delta t_{s\ drift}) = \frac{d_{ts}}{\sqrt{3}} \quad (A2.11)$$

- $\delta t_{s\ rez}$  – contribuția dată de rezoluția traductorului de temperatură. Incertitudinea asociată a acestei distribuții dreptunghiulare este:

$$u(\delta_{s rez}) = \frac{d_{ts rez}}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad (A2.12)$$

- $u_r(e)$  – incertitudinea datorată ecuației de calcul a presiunii vaporilor. Presiunile  $e_s$  și  $e_c$  reprezintă presiunile vaporilor saturați, calculați la temperatura din saturator și respectiv din cameră, folosind ecuația Hardy.

$$e_s = \exp\left(\sum_{i=0}^6 a_i \cdot T^{i-2} + a_7 \cdot \ln T\right) \quad (A2.13)$$

În care:  $T = t + 273,15$  – temperatura,  $K$ ;

$a_i$  – coeficienți de interpolare conform relației Hardy.

În mod ideal, în generatoarele bazate pe principiul „celor două presiuni”, temperaturile din saturator și din cameră sunt identice respectiv raportul presiunilor de saturație  $e_s / e_c = 1$ . Cu toate acestea într-un sistem real, există o mică diferență între temperaturile din saturator și cea din cameră, respectiv ele necesitând a fi măsurate. Incertitudinea asociată datorată calculării presiunii vaporilor cu această relație este:

- ◆ în intervalul de temperaturi de la 0 °C până la 100 °C:  $u_r(e) = 0,005\%$
- ◆ în intervalul de temperaturi de la -100 °C până la 0 °C:  $u_r(e) = (0,01 - 0,005 \cdot t)\%$
- $u(t_{s eff})$  – incertitudinea datorată eficienței de saturație. În relația (3)  $t_s$  reprezintă temperatura punctului de rouă la presiunea  $P_s$  la ieșirea din saturator.

În realitate valoarea este influențată de temperatura fluidului, care în pre-saturator, până la intrarea în saturator, este condiționată la o temperatură mai mare de cea a punctului de rouă. Incertitudinea asociată datorată eficienței de saturație a saturatorului, i-a în considerație diferența dintre temperatura fluidului  $t_f$  și  $t_s$  rezultate prin fluxul de aer saturat la temperaturi mai mari (sau mai mici) decât condensatul. Generatoarele de umiditate, bazate pe principiul celor două presiuni, se bazează pe capacitatea de saturație completă a gazului cu vapori de apă, pe durata trecerii lui de la intrare până la ieșirea din saturator. Eficiența de saturație este estimată a fi  $100 \pm 0,35\%$ . Incertitudinea standard asociată a acestei distribuții triunghiulare este:

$$u(t_{s eff}) = \frac{0,35}{\sqrt{6}} \quad (A2.14)$$

- Contribuția componentelor la măsurarea temperaturii de referință a punctului de rouă/îngheț,  $t_{d ref}$ .

În cazul utilizării generatorului, doar ca sursă de umiditate, determinarea  $t_d$  se efectuează cu higrometru cu punct de rouă etalon. Contribuția acestor componente la  $u_c$  este:

$$u^2(t_{d ref}) = t_{d ref} + \delta_{hig, ce} + \delta_{hig, drift} + \delta_{hig, rez} \quad (A2.15)$$

$t_{d\ ref}$  – pe baza valorilor primite se calculează temperatura punctului de rouă/îngheț ca media aritmetică a  $n$  măsurări cu ajutorul relației:

$$\bar{t}_{d\ ref} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n t_{d\ ref_i} \quad (A2.16)$$

- Incertitudinea standard asociată lui  $t_{d\ ref}$  este:

$$u(t_{d\ ref}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_{d\ ref_i} - \bar{t}_{d\ ref})^2}{n \cdot (n-1)}} \quad (A2.17)$$

-  $\delta t_{hig, ce}$  – contribuția dată de etalonarea HDP într-un laborator de etalonare. Certificatul de etalonare stabilește o corecție ce trebuie aplicată indicațiilor HDP de referință,  $C_{d\ ref}$ , cu o incertitudine extinsă  $U_{hig\ ce}$ , (pentru  $k = 2$ ):

$$\delta t_{hig\ ce} = \frac{U_{hig\ ce}}{2} \quad (A2.18)$$

-  $\delta t_{hig, drift}$  – contribuția dată de deriva în timp a HDP. Abaterea indicației HDP de referință față de ultima sa etalonare este estimată din istoria etalonărilor. Această derivă în timp ( $d_{dp}$ ) nu poate fi folosită ca o corecție dar poate fi luată în considerație la evaluarea incertitudinii. Incertitudinea standard de tip B a acestei distribuții dreptunghiulare este:

$$u(\delta t_{hig, drift}) = \frac{d_{dp}}{\sqrt{3}} \quad (A2.19)$$

-  $\delta t_{hig, rez}$  – contribuția dată de rezoluția HDP de referință. Incertitudinea standard de tip B a acestei distribuții dreptunghiulare este:

$$\delta t_{hig\ rez} = \frac{d_{hig\ rez}}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad (A2.20)$$

- Contribuția componentelor datorate higrometrului etalonat,  $t_{d\ mäs}$ .

$$u^2(t_{d\ mas}) = t_{d\ mas} + \delta t_{d\ mas, rez} \quad (A2.21)$$

-  $t_{d\ mäs}$  – pe baza valorilor măsurate cu higrometrul etalonat se calculează temperatura punctului de rouă/îngheț ca media aritmetică a  $n$  măsurări cu ajutorul relației:

$$\bar{t}_{d\ mas} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n t_{d\ mas_i} \quad (A2.22)$$

- Incertitudinea standard asociată lui  $t_{d\ mäs}$  este:

$$u(t_{d\ mas}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_{d\ mas_i} - \bar{t}_{d\ mas})^2}{n \cdot (n-1)}} \quad (A2.23)$$

- $\delta t_{m\ddot{a}s rez}$  – contribuția dată de rezoluția higrometrului etalonat. Incertitudinea standard de tip B a acestei distribuții dreptunghiulare este:

$$\delta t_{rez} = \frac{d_{rez}}{2 \cdot \sqrt{3}} \quad (A2.24)$$

La determinarea componentelor incertitudinii de măsurare, a fost utilizată aplicația SOFT „Humidity Conversion Software – *HumiCalc with Uncertainty*”. Această aplicație este elaborată de compania Thunder Scientific Corporation. Informația despre validare este prezentată pe site-ul oficial al companiei. Calculul temperaturii punctului de rouă și a incertitudinilor asociate, prin intermediul programei HumiCalc este prezentat în figurile A2.1 ... A2.5.

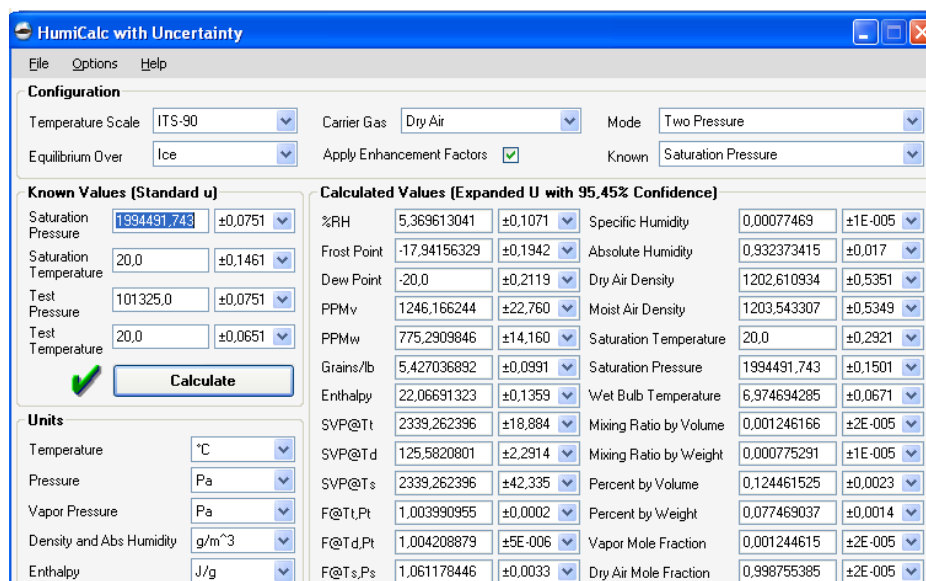


Fig. A2.1. Rezultatele determinării umidității relative

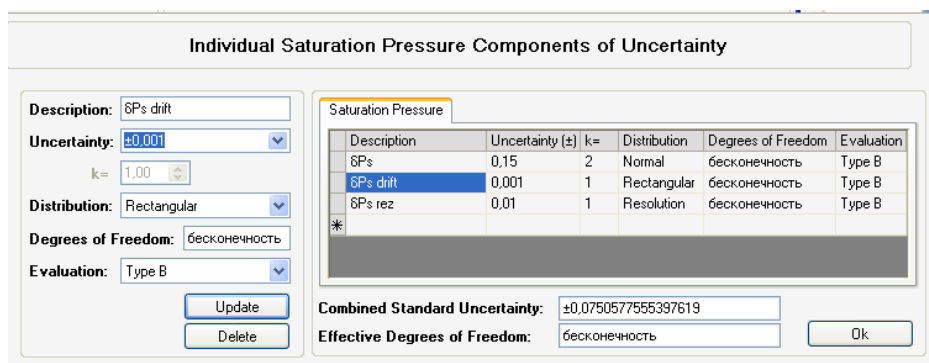


Fig. A2.2. Componentele incertitudinii datorate presiunii din saturator



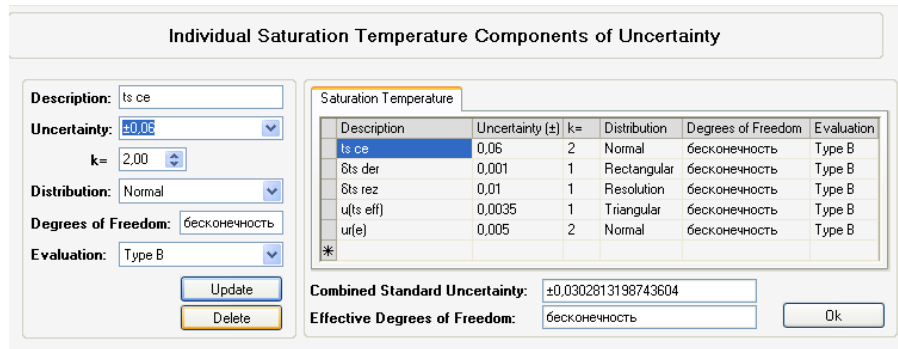


Fig. A2.3. Componentele incertitudinii datorate temperaturii din saturator

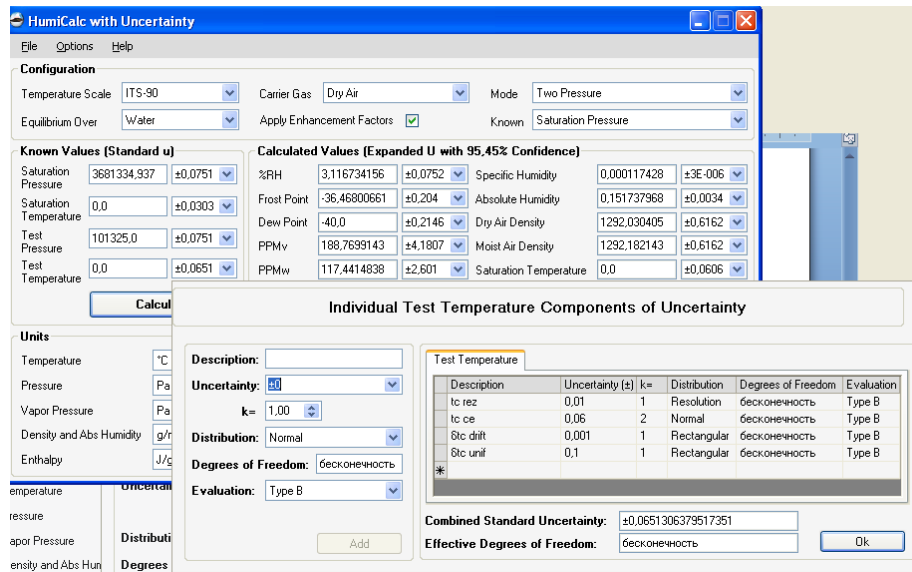


Figura A2.4. Componentele incertitudinii datorate temperaturii din cameră

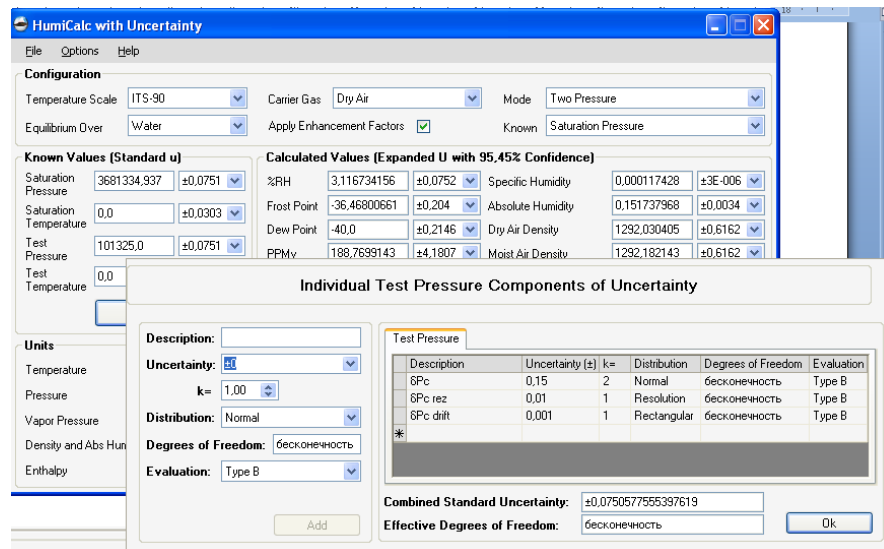


Fig. A2.5. Componentele incertitudinii datorate presiunii din cameră

Aplicația SOFT utilizată la prelucrarea rezultatelor și la estimarea incertitudinii de măsurare (DPCAL), a fost elaborată de mine și apoi validată prin comparare bilaterală cu alt laborator de etalonări [89].

### Anexa 3. Presiunea vaporilor saturați ai heliului

Tabelul A3. Presiunea vaporilor saturați ai heliului

Domeniu de temperatură	0,65 K ÷ 3,2 K	1,25 K ÷ 2,176 8 K	2,176 8 K ÷ 5,0 K
Izotopul de He	<sup>3</sup> He	<sup>4</sup> He	<sup>4</sup> He
<i>A</i> <sub>0</sub>	1,053 447	1,392 408	3,146 631
<i>A</i> <sub>1</sub>	0,980 106	0,527 153	1,357 655
<i>A</i> <sub>2</sub>	0,676 380	0,166 757	0,413 923
<i>A</i> <sub>3</sub>	0,372 692	0,050 988	0,091 159
<i>A</i> <sub>4</sub>	0,151 656	0,026 514	0,016 349
<i>A</i> <sub>5</sub>	-0,002 263	0,001 975	0,001 826
<i>A</i> <sub>6</sub>	0,006 596	-0,017 976	-0,004 325
<i>A</i> <sub>7</sub>	0,088 966	0,005 409	-0,004 973
<i>A</i> <sub>8</sub>	-0,004 770	0,013 259	0
<i>A</i> <sub>9</sub>	-0,054 943	0	0
<i>B</i>	7,3	5,6	10,3
<i>C</i>	4,3	2,9	1,9

#### Anexa 4. Valorile constantelor din relațiile de referință ale SIT-90

Tabelul A4. Valorile constantelor din relațiile de referință, în conformitate cu SIT-90

Constante A		Constante B		Constante C		Constante D	
A0	- 2,135 347 29	B0	0,183 324 722	C0	2,781 572 54	D0	439,932 854
A1	3,183 247 20	B1	0,240 975 303	C1	1,646 509 16	D1	472,418 020
A2	- 1,801 435 97	B2	0,209 108 771	C2	- 0,137 143 90	D2	37,684 494
A3	0,717 272 04	B3	0,190 439 972	C3	- 0,006 497 67	D3	7,472 018
A4	0,503 440 27	B4	0,142 648 498	C4	- 0,002 344 44	D4	2,920 828
A5	- 0,618 993 95	B5	0,077993 465	C5	0,005 118 68	D5	0,005 184
A6	- 0,053 323 22	B6	0,012 475 611	C6	0,001 879 82	D6	- 0,963 864
A7	0,280 213 62	B7	- 0,032 267 127	C7	- 0,002 044 72	D7	- 0,188 732
A8	0,107 152 24	B8	- 0,075 291 522	C8	- 0,000 461 22	D8	0,191 203
A9	- 0,293 028 65	B9	- 0,056 470 670	C9	0,000 457 24	D9	0,049 025
A10	0,044 598 72	B10	0,076 201 285				
A11	0,118 686 32	B11	0,123 893 204				
A12	- 0,052 481 34	B12	- 0,029 201 193				
		B13	- 0,091 173 542				
		B14	0,001 317 696				
		B15	0,026 025 526				

Anexa 5. ETN 02-12 și tipuri de termometre stabilite în SIT-90

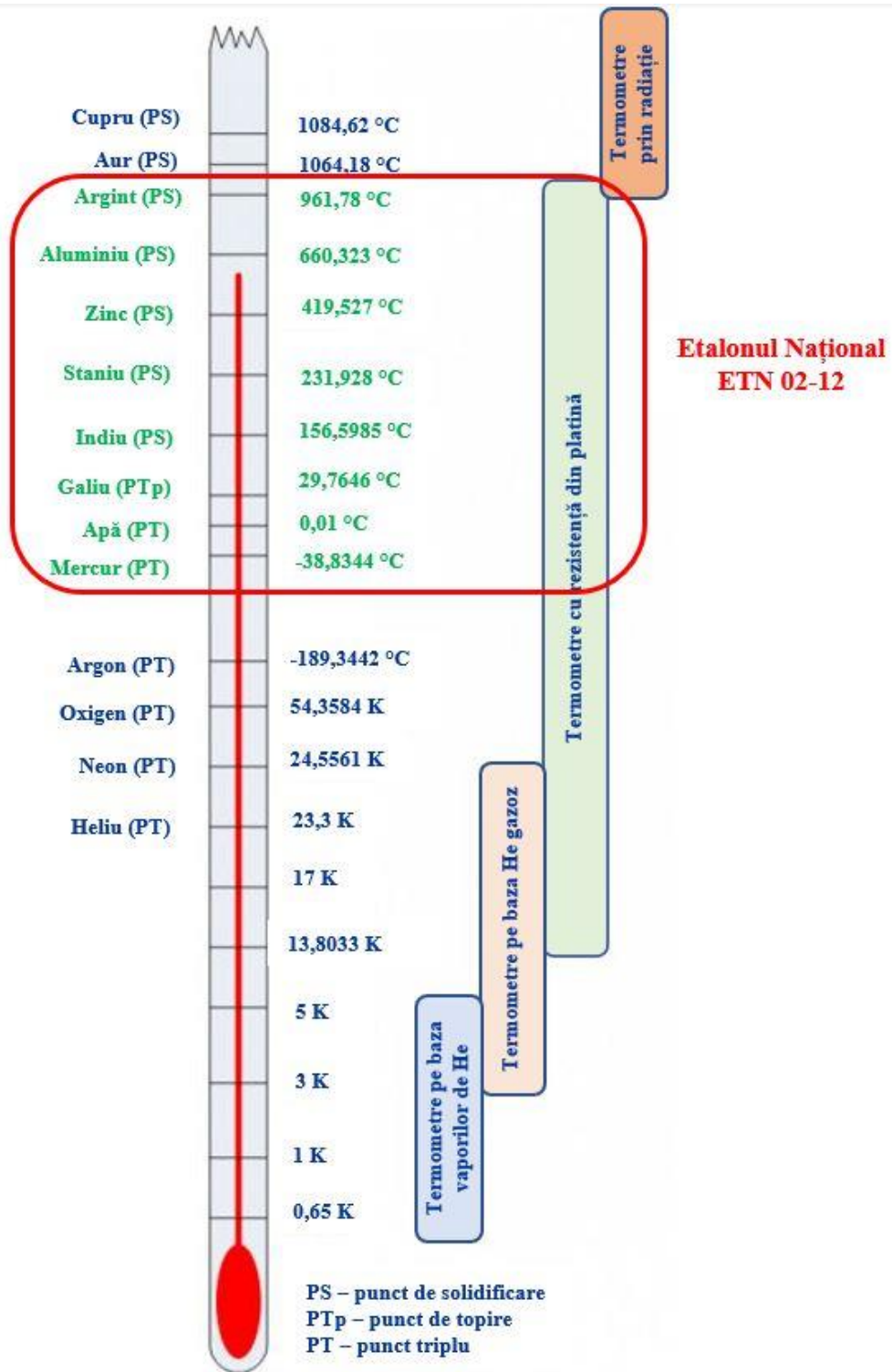


Fig. A5. ETN 02-12 și tipuri de termometre stabilite în SIT-90

# Anexa 6. Schema de trasabilitate a unității de temperatură de la ETN 02-12

Aprobat prin Ordinul  
Autorității Centrale de Metrologie  
Nr. \_\_\_\_\_ din \_\_\_\_\_

## SCHEMA DE TRASABILITATE A UNITĂȚII DE TEMPERATURĂ TRACEABILITY SCHEME OF TEMPERATURE UNIT

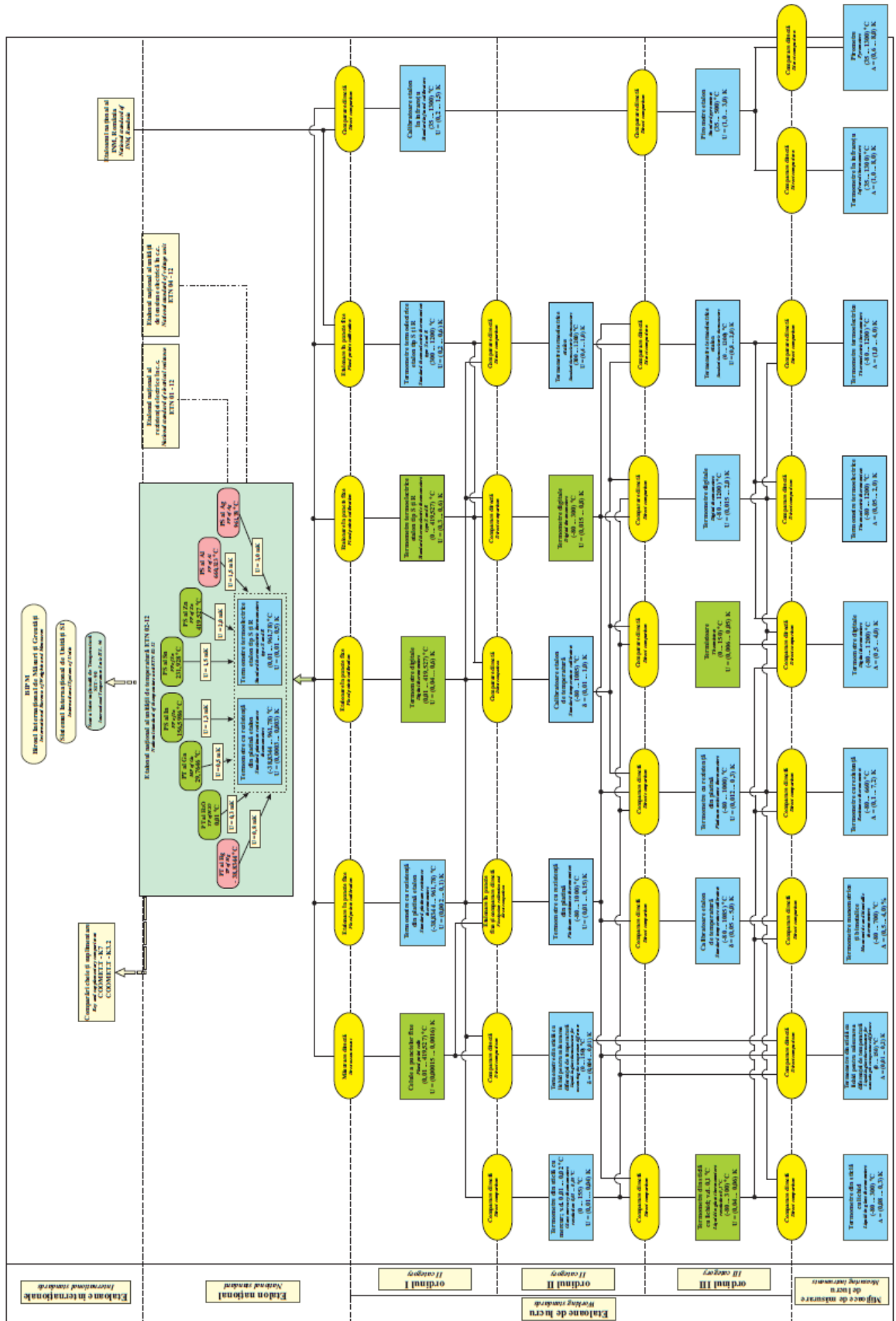


Fig. A6. Schema de trasabilitate a unității de temperatură de la ETN 02-12

## Anexa 7. Cercetarea influenței impurităților asupra interfeței lichid/solid

Incertitudinea unui PF, cauzată de influența impurităților, este predominantă în evaluarea incertitudinii totale a unui rezultat de măsurare. Valoarea maximă măsurată a temperaturii după inițierea interfeței interioare corespunde temperaturii de lichidus a unui metal. Curbele experimentale de variație a temperaturii în procesul de cristalizare diferă sensibil de curbele corespunzătoare modelului ideal din metal. Impuritățile pot fi distribuite în mod neregulat în metal, putând forma oxizi și compuși cu metalele prezente sub forma unei faze separate ca suspensie. În cadrul acestui experiment au fost utilizate două celule identice, cu adâncimea de imersie 180 mm, umplute cu In (6N), în care:

- ◆ Celula nr. 1 a fost desemnată pentru înregistrarea solidificării plăcilor de indiu cu un SPRT de 25 Ohm pentru diferite metode de inițiere a interfeței interioare.
- ◆ Celula nr. 2 a fost utilizată pentru înregistrarea fotografică a structurii interfeței interioare, cu proceduri de inițiere identice cu cele utilizate în celula nr. 1.
- ◆ Înainte de începerea realizării punctului de solidificare, indiuul lichid a fost menținut timp de 20 de ore la o temperatură cu 5 K mai mare decât temperatura de topire.
- ◆ Inițierea a fost efectuată imediat după începerea suprarăcirii metalului la o temperatură cu 0,5 K mai mare decât temperatura de topire, cu tije de capacitate termică diferită, temperatură inițială diferită și expunere diferită în canalul termometric.

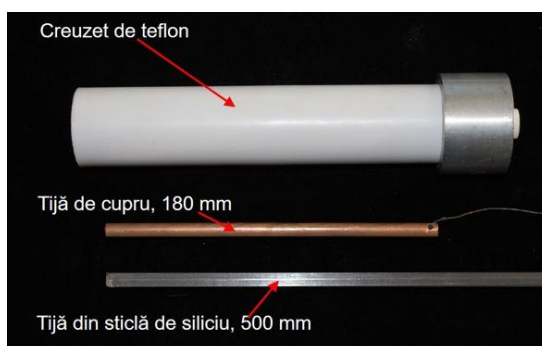
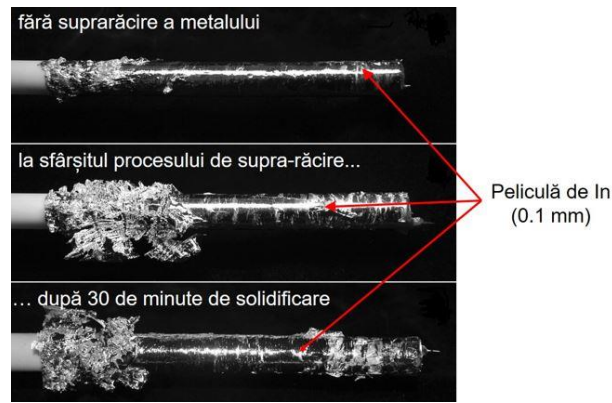
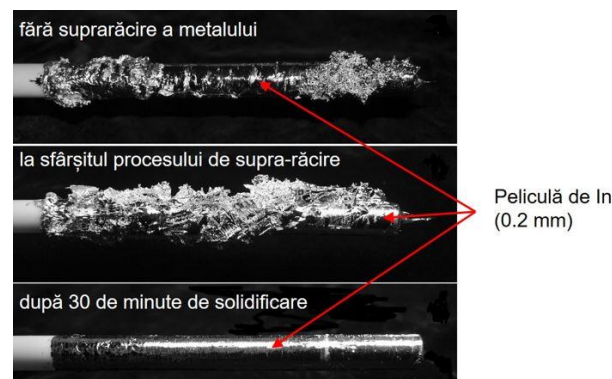


Fig. A7.1. Accesorii utilizate la studiu

- ◆ Structura interfaței interioare după inițierea cu o tijă din sticlă de siliciu timp de 1 minut, este prezentată în Figura A7.2 (a) și cu o tijă de cupru Figura A7.2 (b).



a)



b)

Fig. A7.2. Structura interfeței interioare a celulei

- ◆ Structura interfeței interioare, după inițierea cu două tije de cupru, timp de 1 minut fiecare, la sfârșitul procesului de suprarăcire și după 30 de minute este prezentată în Figura 7.3.

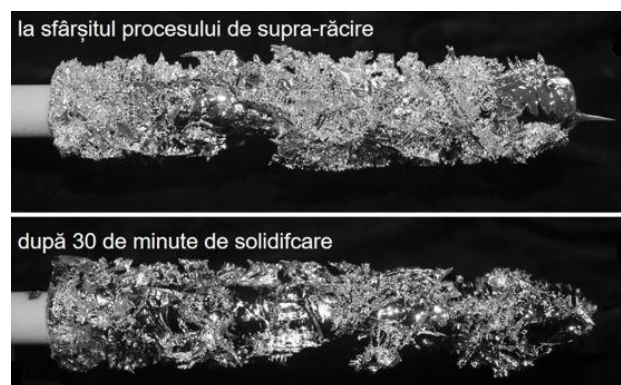
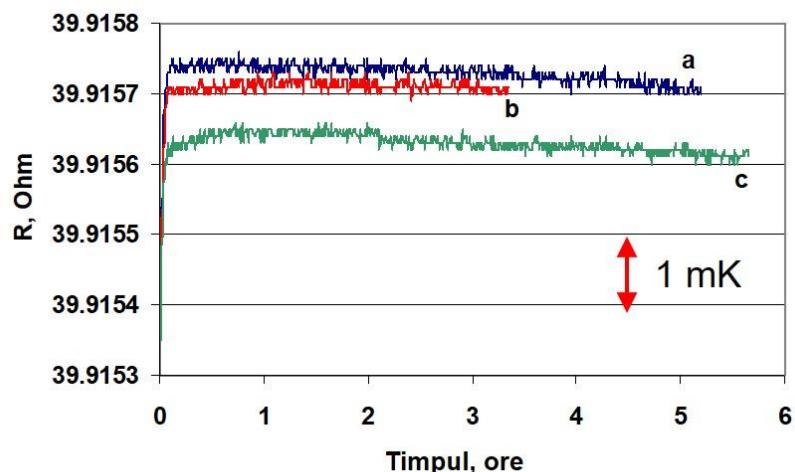


Fig. A7.3. Structura interfeței interioare a celulei după suprarăcire

În urma studiului s-a observat că suprafața puțului este complet acoperită de dendrite, care nu dispar în condiții de solidificare. Platourile de solidificare obținute în celula nr. 1 după inițierea interfeței interioare cu tije de sticlă de siliciu, sunt prezentate în Figura A7.4.



- a) - 2 tije, 3 minute fiecare, în finalul suprarăcirii;  
 b) - 1 tijă, 1 min, fără supraîncălzire; c) - 1 tijă, 1 minut, la sfârșitul suprarăcirii.

Fig. A7.4. Platourile de solidificare a celulei

Din rezultate obținute în cadrul studiului de cercetare se pot deduce următoarele:

- ◆ forma unei interfețe formate și continuitatea ei depind atât de metoda de inițiere a interfeței interioare, cât și de momentul de început al inițierii;
- ◆ apariția dendritelor depinde de intensitatea îndepărtării căldurii din metalul lichid;
- ◆ cristalizarea indiului are ca rezultat formarea intensă de dendrite;
- ◆ temperatura de solidificare după inițierea unei interfețe interioare, fără formare de dendrite, este cu 1,2 mK mai mică decât în cazul apariției și dezvoltării dendritelor.
- ◆ alegerea unei proceduri de inițiere este specifică pentru fiecare celulă în parte, deoarece procesul de apariție a dendritelor depinde de o mulțime de factori.

Se poate deci de concluzionat că deoarece principala incertitudine a temperaturii PF este cauzată de influența impurităților, estimarea acesteia pe baza proceselor de difuzie a impurităților într-un metal pare să fie îndoielnică. Procesul de creștere neregulată a dendritelor în metalul lichid poate avea ca rezultat o distribuție neuniformă a impurităților după cristalizare.



## Anexa 8. Constantele crioscopice a diferitor puncte fixe

Tabelul A8. Prima constantă crioscopică ( $A$ ) a PF din SIT-90

Substance	$T_{90}$ (K)	$L$ (KJ/mol)	$A$ ( $K^{-1}$ )	Purity for $T_{pure} - T_{obs} (F = 1) \leq 0.5$ mK
e-H <sub>2</sub>	13.8033	0.117	0.0739	99.996
Ne	24.5561	0.335	0.0668	99.997
O <sub>2</sub>	54.3584	0.444	0.0181	99.9991
Ar	83.8058	1.188	0.0203	99.9990
Hg	234.3156	2.292	0.00502	99.9997
H <sub>2</sub> O	273.16	6.008	0.00968	99.9995
Ga	302.9146	5.585	0.00732	99.9996
In	429.7485	3.264	0.00213	99.99989
Sn	505.078	6.987	0.00329	99.9998
Zn	692.677	7.385	0.00185	99.99991
Al	933.473	10.79	0.00149	99.99993
Ag	1234.93	11.3	0.000891	99.99996
Au	1337.33	12.364	0.000831	99.99996
Cu	1357.77	13.14	0.000857	99.99996

## Anexa 9. Concentrații tipice a impurităților în PF ale SIT-90

Tabelul A9. Concentrații tipice a impurităților în PF ale SIT-90

Element	Top	Middle	Bottom	Element	Top	Middle	Bottom
	ppbw				ppbw		
Li	<0.3	<0.4	<0.3	Br	<25	<20	<25
Be	<0.1	<0.2	<0.1	Rb	<0.3	<0.9	<0.3
B	<0.3	<0.4	<0.2	Sr	<0.2	<0.3	<0.2
C	1500	2100	1300	Y	<0.2	<0.2	<0.2
N	85	500	170	Zr	<0.2	<0.2	<0.2
O	290	880	430	Nb	<0.2	<0.3	<0.2
F	<1	<1	<0.6	Mo	<1	<1	<1
Na	<0.3	<0.4	<0.2	Pd	-	-	-
Mg	<0.3	<0.3	<0.3	Ag	<2	<2	<2
Al	<0.2	<0.2	<0.2	Cd	<20	<30	<20
Si	0.8	0.3	0.3	In	3600	4200	4000
P	2	<0.3	0.8	Sn	Matrix	Matrix	Matrix
S	400	120	550	Sb	<45	<50	<35
Cl	0.8	3	<0.4	Te	<2	<3	<3
K	<45	<45	<45	I	<6	<6	<4
Ca	<5	<6	<5	Cs	<0.5	<0.5	<0.6
Sc	<0.2	<0.3	<0.2	Ba	<0.2	<0.3	<0.4
Ti	<0.1	<0.2	<0.2	La	<0.3	<0.2	<0.4
V	<0.1	<0.1	<0.1	Ce	<0.2	<0.2	<0.3
Cr	<0.4	<0.6	<0.4	Hf	<0.6	<0.8	<0.6
Mn	<0.2	<0.3	<0.3	Ta	-	-	-
Fe	<4	<4	<3	W	<0.6	<0.7	<0.5
Co	<100	<100	<100	Pt	<2	<2	<2

## Anexa 10. Modelul de măsurare în PTA

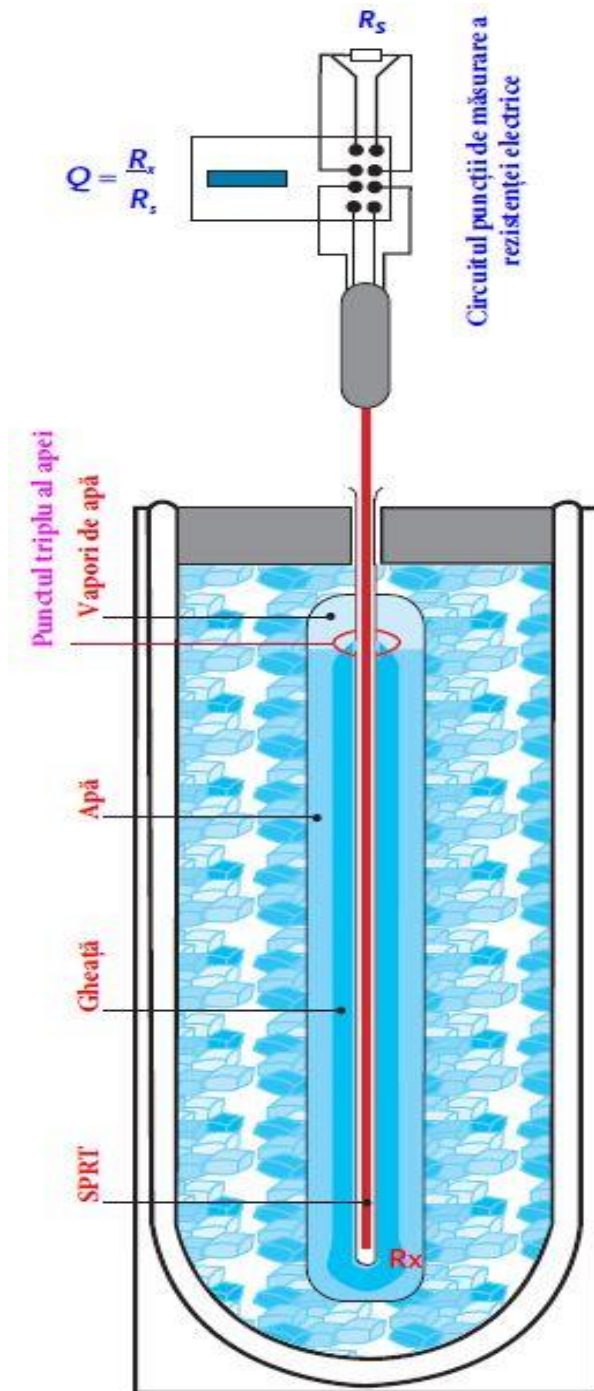


Fig. A10. Modelul de măsurare în PTA

## Anexa 11. Bilanțul de incertitudini la etalonarea celulei PTA

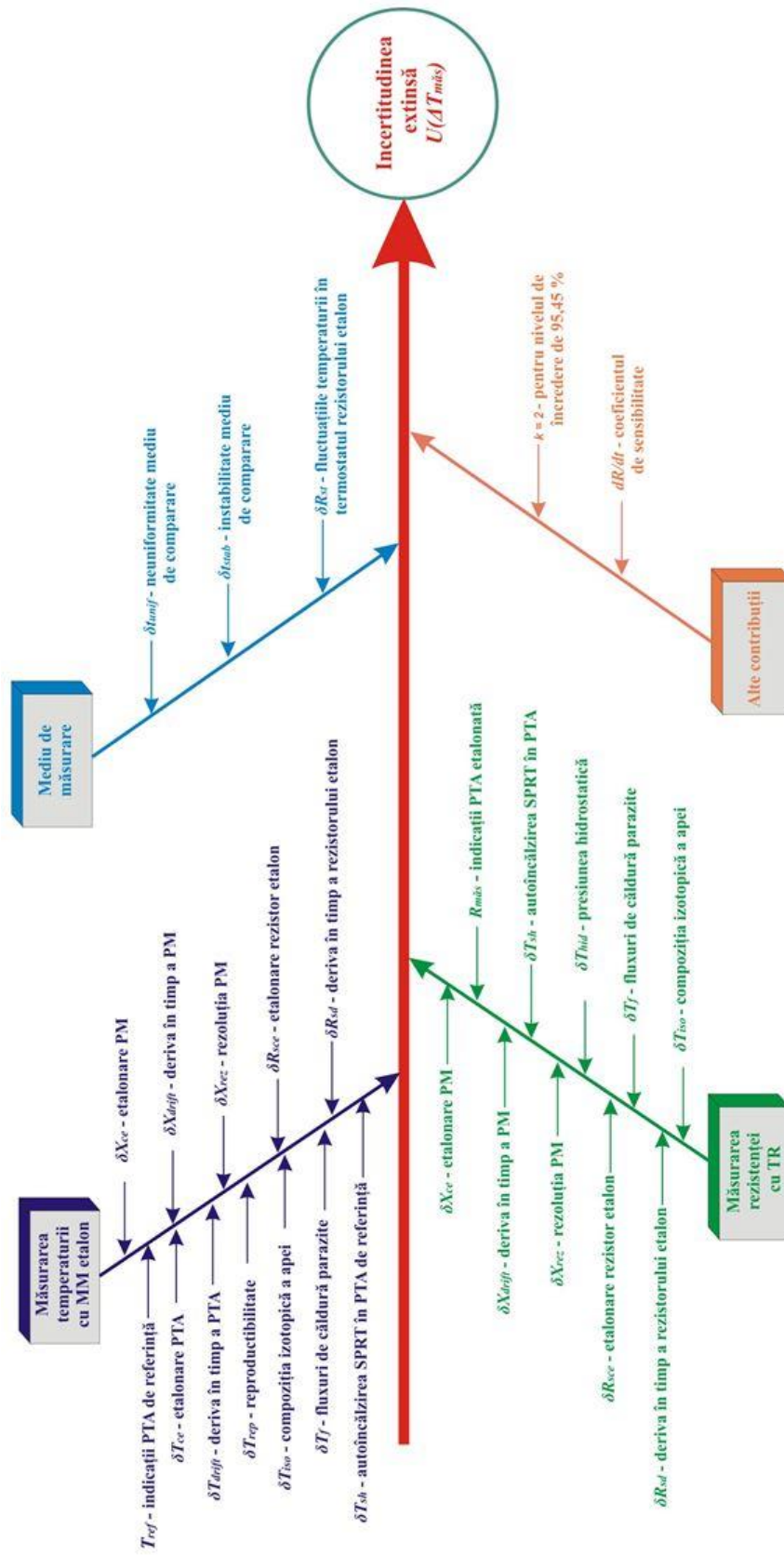


Fig. A11. Diagrama Ishikawa a incertitudinii extinse în PTA

## Anexa 12. Validarea rezultatelor celulei PTA nr. 0/28

Tabelul A12. Validarea rezultatelor celulei PTA nr. 0/28

Rezultatele măsurărilor								
Măsurarea	1		2		3		4	
$t(R_s)_{int} / f_{in}, ^\circ C$	23,100	23,000	23,100	23,000	23,100	23,000	23,100	23,000
$R_s, \Omega$	100,0012		100,0012		100,0012		100,0012	
$I, mA$	1,000	1,414	1,000	1,414	1,000	1,414	1,000	1,414
$r(R_t/R_s)_{ref}$	0,254064	0,254065	0,254062	0,254064	0,254063	0,254065	0,254062	0,254064
	0,254064	0,254065	0,254062	0,254064	0,254063	0,254065	0,254062	0,254064
	0,254063	0,254065	0,254063	0,254065	0,254064	0,254065	0,254063	0,254065
	0,254063	0,254064	0,254063	0,254064	0,254063	0,254064	0,254063	0,254064
	0,254063	0,254064	0,254062	0,254065	0,254063	0,254064	0,254062	0,254065
Media	0,254063	0,254065	0,254062	0,254065	0,254063	0,254064	0,254062	0,254065
Abaterea	7,53E-07	4,42E-07	2,70E-07	6,07E-07	3,59E-07	4,72E-07	2,70E-07	6,07E-07
Instabilitatea	0,604	0,306	0,183	0,449	0,271	0,351	0,183	0,449
$\Delta R_{sh}, \Omega$	0,000175		0,000250		0,000140		0,000250	
$Rt_{m\grave{a}s}, \Omega$	25,40647		25,40635		25,40653		25,40635	
$u_{Aref}$	2,38E-07	1,40E-07	8,55E-08	1,92E-07	1,13E-07	1,49E-07	8,55E-08	1,92E-07
$r(R_t/R_s)_{m\grave{a}s}$	0,254063	0,254065	0,254063	0,254065	0,254063	0,254065	0,254063	0,254065
	0,254062	0,254065	0,254062	0,254065	0,254063	0,254065	0,254062	0,254065
	0,254062	0,254064	0,254062	0,254064	0,254064	0,254065	0,254062	0,254064
	0,254062	0,254064	0,254062	0,254064	0,254064	0,254065	0,254062	0,254064
	0,254062	0,254064	0,254062	0,254064	0,254064	0,254065	0,254062	0,254064
Media	0,254062	0,254064	0,254062	0,254064	0,254063	0,254065	0,254062	0,254064
Abaterea	4,67E-07	4,37E-07	4,67E-07	4,37E-07	4,41E-07	5,17E-07	4,67E-07	4,37E-07
Instabilitatea	0,366	0,336	0,366	0,336	0,316	0,419	0,366	0,336
$\Delta R_{sh}, \Omega$	0,000192		0,000192		0,000192		0,000192	
$Rt_{m\grave{a}s}, \Omega$	25,40641		25,40641		25,4065		25,40641	
$u_{Am\grave{a}s}$	1,47E-07	1,38E-07	1,47E-07	1,38E-07	1,39E-07	1,63E-07	1,47E-07	1,38E-07
$\Delta R_{m\grave{a}s}, \Omega$	<b>0,0000590</b>		<b>-0,0000596</b>		<b>0,0000024</b>		<b>-0,0000596</b>	

### Anexa 13. Comparări realizate cu ETN 02-12

Tabelul A13. Lista comparărilor realizate cu ETN 02-12, publicate la BIPM

Comparison Identifier	Sub-field	Description	Measurement period	Pilot institute	Status
COOMET.T-K3.2	Standard Platinum Resistance Thermometers	Realizations of the ITS-90 from 302.9 K to 692.7 K	2010 - 2012	VNIIM	Approved for equivalence
COOMET.T-K7	Fixed Point Cells	Comparison of water triple point cells	2008 - 2011	BelGIM	Approved for equivalence
COOMET.T-K9.1	Standard Platinum Resistance Thermometers	Realization of the ITS-90 at 234.3156 K (triple point of mercury)	2018 - 2019	VNIIFTRI	Measurements in progress
COOMET.T-S2	Industrial thermometry	Calibration of industrial platinum resistance thermometers in thermostats	2016	NMI (MD)	Approved
COOMET.T-S5	Humidity	Calibration of Relative Humidity sensor	2021	NMI (MD)	Measurements in progress

## Anexa 14. Rezultatele comparării etalonului în PTA

Tabelul A.14 Deviația de la valoarea medie

NMI	BelGIM	GeoSTM	NISM	INIMET	VNIIM	NNC IM	KazInMetr
$T_{NMI} - T_{wm}$ , mK	0,029	-0,116	0,026	-0,064	-0,021	-0,040	-0,123
$u(T_{NMI} - T_{wm})$ , mK	0,069	0,165	0,110	0,081	0,071	0,113	0,095
$U(T_{NMI} - T_{wm})$ , mK	0,138	0,330	0,220	0,162	0,142	0,226	0,190

În formă grafică rezultatele sunt prezentate în Figura A14.1.

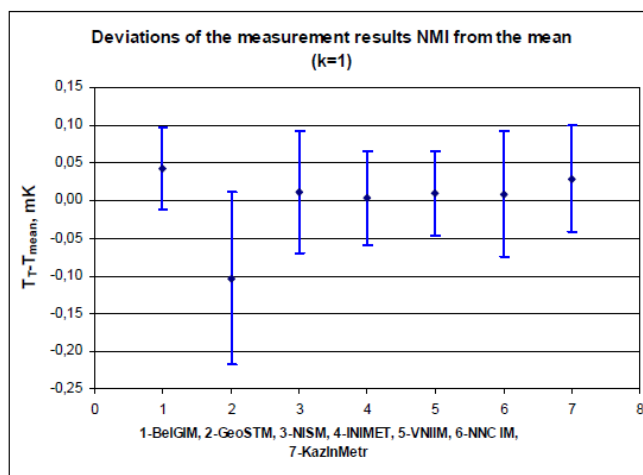


Fig. A14.1. Deviația rezultatelor măsurărilor de la valoarea medie

Tabelul A14.2. Diferențele obținute comparativ cu KCRV

NMI	BelGIM	GeoSTM	NISM	INIMET	VNIIM	NNC IM	KazInMetr
$T_{NMI} - KCRV(CCT.T-K7)$ , mK	0,050	-0,095	0,047	-0,043	0,000	-0,019	-0,102
$U(d_i)$ , mK (k=2)	0,172	0,345	0,242	0,191	0,175	0,249	0,215

În formă grafică rezultatele sunt prezentate în Figura A9.2.

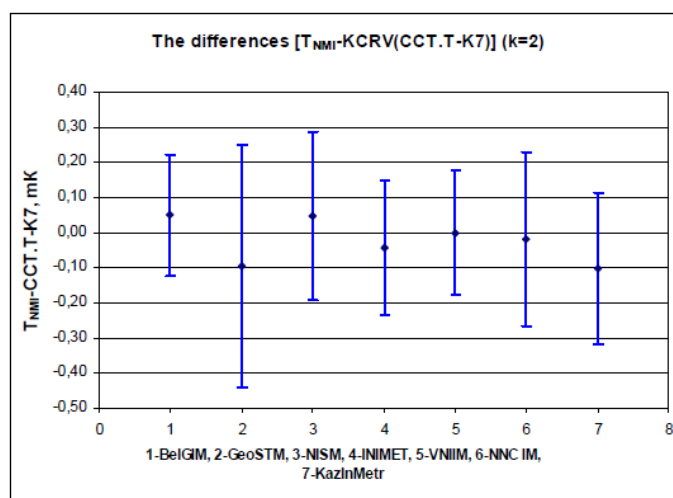


Fig. A14.2. Diferențele obținute comparativ cu KCRV

## Anexa 15. Capabilitățile de etalonare și măsurare a ETN 02-12

Tabelul A15. Capabilitățile de măsurare demonstrate a etalonului

Instrument or Artifact	Method of Measurement	Parameters	Measurand	Uncertainty
Water triple point cell	Direct comparison	Thermostat : ice bath	0.01 °C	0.15 mK (Absolute)
Gallium cell	Direct comparison		29.7646 °C	0.5 mK (Absolute)
Indium cell	Direct comparison	Temperature-controlled furnace : 3-zone	156.5985 °C	1.2 mK (Absolute)
Tin cell	Direct comparison	Temperature-controlled furnace : 3-zone	231.928 °C	1.2 mK (Absolute)
Zinc cell	Direct comparison	Temperature-controlled furnace : 3-zone	419.527 °C	1.6 mK (Absolute)
Aluminium cell	Direct comparison	Temperature-controlled furnace : Heat-pipe furnace	660.323 °C	3.6 mK (Absolute)
SPRT	Water triple point	Thermostat : ice bath	0.01 °C	0.3 mK (Absolute)
SPRT	Calibration at gallium FP	Temperature-controlled furnace : 3-zone	29.7646 °C	0.5 mK (Absolute)
SPRT	Calibration at indium FP	Temperature-controlled furnace : 3-zone	156.5985 °C	1.3 mK (Absolute)
SPRT	Calibration at tin FP	Temperature-controlled furnace : 3-zone	231.928 °C	1.5 mK (Absolute)
SPRT	Calibration at zinc FP	Temperature-controlled furnace : 3-zone	419.527 °C	2.0 mK (Absolute)
SPRT	Calibration at aluminium FP	Temperature-controlled furnace : Heat-pipe furnace	660.323 °C	3.6 mK (Absolute)
SPRT	Calibration at fixed points		[ 0.01 , 29.7646 ] °C	[ 0.3 , 0.5 ] mK (Absolute)
SPRT	Calibration at fixed points	Temperature-controlled furnace : 3-zone	[ 0.01 , 156.5985 ] °C	[ 0.3 , 1.5 ] mK (Absolute)
SPRT	Calibration at fixed points	Temperature-controlled furnace : 3-zone	[ 0.01 , 231.928 ] °C	[ 0.3 , 1.5 ] mK (Absolute)
SPRT	Calibration at fixed points	Temperature-controlled furnace : 3-zone	[ 0.01 , 419.527 ] °C	[ 0.3 , 2.7 ] mK (Absolute)
SPRT	Calibration at fixed points	Temperature-controlled furnace : Heat-pipe furnace	[ 0.01 , 660.323 ] °C	[ 0.3 , 3.6 ] mK (Absolute)



IPRT	Direct comparison	Thermostat : ethanol	0.0 °C	0.006 K (Absolute)
IPRT	Direct comparison	Thermostat : water	[ 0.0 , 80.0 ] °C	0.012 K (Absolute)
IPRT	Direct comparison	Thermostat : silicon oil	[ 80.0 , 300.0 ] °C	0.03 K (Absolute)
IPRT	Direct comparison		[ 300.0 , 660.0 ] °C	[ 0.3 , 0.7 ] K (Absolute)
Thermistor	Comparison method	Thermostat : ethanol	0.0 °C	0.006 K (Absolute)
Thermistor	Comparison method	Thermostat : water	[ 0.0 , 80.0 ] °C	0.03 K (Absolute)
Thermistor	Comparison method	Thermostat : silicon oil	[ 0.0 , 150.0 ] °C	0.05 K (Absolute)
Thermocouple S and R	Comparison method		0.0 °C	0.3 °C (Absolute)
Thermocouple S and R	Calibration at gallium FP		29.7646 °C	0.4 °C (Absolute)
Thermocouple S and R	Calibration at indium FP	Temperature-controlled furnace : 3-zone	156.5985 °C	0.4 °C (Absolute)
Thermocouple S and R	Calibration at tin FP	Temperature-controlled furnace : 3-zone	231.928 °C	0.4 °C (Absolute)
Thermocouple S and R	Calibration at zinc FP	Temperature-controlled furnace : 3-zone	419.527 °C	0.4 °C (Absolute)
Noble metal thermocouple, type S, R and B	Calibration at aluminium FP	Temperature-controlled furnace : Heat-pipe furnace	660.323 °C	0.4 °C (Absolute)
Noble metal thermocouple, type S, R and B	Calibration at fixed points		[ 0.0 , 660.0 ] °C	0.4 °C (Absolute)
Noble metal thermocouple, type S, R and B	Comparison method	Stirred liquid bath : ethanol, water or silicon oil	[ 0.0 , 300.0 ] °C	0.4 °C (Absolute)
Noble metal thermocouple, type S, R and B	Comparison method		[ 300.0 , 660.0 ] °C	0.6 °C (Absolute)
Base metal thermocouple	Comparison method		[ 0.0 , 300.0 ] °C	0.6 °C (Absolute)
Base metal thermocouple	Comparison method		[ 300.0 , 660.0 ] °C	0.8 °C (Absolute)

Liquid-in-glass total immersion 0.1 °C graduation	Comparison method	Thermostat : ethanol	[ -80.0 , -40.0 ] °C	0.06 °C (Absolute)
Liquid-in-glass total immersion 0.1 °C graduation	Comparison method	Stirred liquid bath : ethanol	[ -40.0 , 10.0 ] °C	0.04 °C (Absolute)
Liquid-in-glass total immersion 0.1 °C graduation	Comparison method	Stirred liquid bath : ethanol	[ 10.0 , 60.0 ] °C	0.04 °C (Absolute)
Liquid-in-glass total immersion 0.1 °C graduation	Comparison method	Stirred liquid bath : ethanol	[ 60.0 , 300.0 ] °C	0.04 °C (Absolute)
Liquid-in-glass thermometer, graduation < 0,1 °C	Comparison method	Stirred liquid bath : ethanol, water or silicon oil	[ 0.0 , 155.0 ] °C	0.02 K (Absolute)
Liquid-in-glass thermometer, graduation ≥ 0,2 °C	Comparison method	Stirred liquid bath : ethanol, water or silicon oil	[ 0.0 , 300.0 ] °C	[ 0.07 , 0.7 ] K (Absolute)
Digital Thermometer SPRT	Calibration at fixed points		[ 0.01 , 29.7646 ] °C	[ 0.5 , 0.6 ] mK (Absolute)
Digital Thermometer SPRT	Calibration at fixed points	Temperature-controlled furnace : 3-zone	[ 0.01 , 156.5985 ] °C	[ 0.5 , 1.5 ] mK (Absolute)
Digital Thermometer SPRT	Calibration at fixed points	Temperature-controlled furnace : 3-zone	[ 0.01 , 231.928 ] °C	[ 0.5 , 1.5 ] mK (Absolute)
Digital Thermometer SPRT	Calibration at fixed points	Temperature-controlled furnace : 3-zone	[ 0.01 , 419.527 ] °C	[ 0.5 , 1.0 ] mK (Absolute)
Digital Thermometer SPRT	Calibration at fixed points	Temperature-controlled furnace : Heat-pipe furnace	[ 0.01 , 660.323 ] °C	[ 0.5 , 4.0 ] mK (Absolute)
Digital thermometer IPRT	Comparison method	Cryostat : ethanol	[ -80.0 , 10.0 ] °C	0.04 K (Absolute)
Digital thermometer IPRT	Comparison method	Thermostat : water	[ 10.0 , 80.0 ] °C	0.015 K (Absolute)
Digital thermometer IPRT	Comparison method	Thermostat : oil	[ 80.0 , 300.0 ] °C	0.05 K (Absolute)
Digital thermometer IPRT	Comparison method		[ 300.0 , 660.0 ] °C	[ 0.3 , 0.7 ] K (Absolute)
Digital thermometer thermistor	Comparison method	Thermostat : water	[ 0.0 , 80.0 ] °C	0.04 K (Absolute)

Digital thermometer thermistor	Comparison method	Stirred liquid bath : water or oil	[ 80.0 , 100.0 ] °C	0.05 K (Absolute)
Digital thermometer thermocouple	Comparison method	Cryostat : ethanol	[ -80.0 , 10.0 ] °C	0.8 °C (Absolute)
Digital thermometer thermocouple	Comparison method	Thermostat : water	[ 10.0 , 80.0 ] °C	0.8 °C (Absolute)
Digital thermometer thermocouple	Comparison method	Thermostat : oil	[ 80.0 , 300.0 ] °C	0.8 °C (Absolute)
Digital thermometer thermocouple	Calibration at gallium FP		29.7646 °C	0.3 °C (Absolute)
Digital thermometer thermocouple	Calibration at indium FP	Temperature-controlled furnace : 3-zone	156.5985 °C	0.4 K (Absolute)
Digital thermometer thermocouple	Calibration at tin FP	Temperature-controlled furnace : 3-zone	231.928 °C	0.4 K (Absolute)
Digital thermometer thermocouple	Calibration at zinc FP	Temperature-controlled furnace : 3-zone	419.527 °C	0.4 K (Absolute)
Digital thermometer IPRT	Calibration at gallium fixed point	Temperature-controlled furnace : 3-zone	29.7646 °C	0.04 K (Absolute)
Digital thermometer IPRT	Calibration at indium FP	Temperature-controlled furnace : 3-zone	156.5985 °C	0.04 K (Absolute)
Digital thermometer IPRT	Calibration at tin FP	Temperature-controlled furnace : 3-zone	231.928 °C	0.06 K (Absolute)
Digital thermometer IPRT	Calibration at zinc FP	Temperature-controlled furnace : 3-zone	419.527 °C	0.06 K (Absolute)
Digital thermometer IPRT	Calibration at aluminium FP	Temperature-controlled furnace : Heat-pipe furnace	660.323 °C	0.08 K (Absolute)
Digital thermometer IPRT	Calibration at fixed points		[ 0.0 , 660.0 ] °C	[ 0.04 , 0.08 ] K (Absolute)
Digital thermometer thermocouple	Calibration at aluminium FP	Temperature-controlled furnace : Heat-pipe furnace	660.323 °C	0.4 K (Absolute)
Digital thermometer thermocouple	Calibration at fixed points		[ 0.0 , 660.0 ] °C	0.4 K (Absolute)
Digital thermometer thermocouple	Comparison method	Stirred liquid bath : ethanol, water or silicon oil	[ 0.0 , 300.0 ] °C	0.4 K (Absolute)
Digital thermometer thermocouple	Comparison method		[ 300.0 , 660.0 ] °C	[ 0.6 , 0.8 ] K (Absolute)

## **Declarația privind asumarea răspunderii**

Subsemnatul, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

BORDIANU Constantin

Semnătura

Data

## CURRICULUM VITAE

Nume și prenume:	Bordianu Constantin
Cetățenie:	moldoveană
Studii:	Doctorantură în științe inginerești, Universitatea tehnică din Moldova, 2012 - 2024, Specialitatea 273.01 ”Metrologie, standardizare și conformitate”.
	Masterat, Universitatea tehnică din Moldova, Facultatea Energetică, 2004 - 2005, Specialitatea „Metrologie, standarde, control și certificarea producției”, Magistru.
	Licență, Universitatea tehnică din Moldova, Facultatea Energetică, 2000 - 2004, Specialitatea „Metrologie, standarde, control și certificarea producției”, Inginer.
	Colegiul Politehnic din orașul Bălți, 1995 – 2000, Specialitatea „Mașini, aparate și acționări electrice”, Inginer.
Stagii:	<i>EURAMET Summer School on Thermal Metrology</i> , Hellenic Institute of Metrology, Grecia, 16.09.2018 . 20.09.2018
	<i>Training of potential technical assessors on requirements according to the requirements of the standard ISO/IEC 17025:2005 with special focus on temperature field</i> , Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Germania, 29.02.2016 – 02.03.2016
	Cursuri de perfecționare în domeniul mărimi termice, Institutul Național de Metrologie, București, România, 2009 și 2013
	Cursuri de perfecționare în domeniul presiuni, Institutul Național de Metrologie, București, România, 2010
	Cursuri de instruire în domeniul volum, Ucrmetrteststandart în comun cu PTB, Germania, Kiev, Ucraina, 2009
Domenii de interes științific:	Metrologie în domeniul termometriei prin contact, umidității relative a gazelor, debitului lichide și gaze, presiunii.
Participări în proiecte științifice:	2019 - 2023, <i>Traceable Measurement Capabilities for Monitoring Thermocouple Performance (18RPT03 MetForTC)</i> , în cadrul proiectelor European metrology program for innovation and research (EMPIR).

	2020 - 2021, Researcher in optimization of design of the rain generators (18NRM03-RMG1), în cadrul proiectului european EMPIR JRP18NRM03 INCIPIT.
	Cercetător al Etalonului Național al Unității de Măsură a Temperaturii ETN 02-12
Participări la manifestări științifice:	Participarea la ședințele anuale ale comitetelor tehnice COOMET TC 1.10 și EURAMET TC-T
Lucrări științifice:	13 articole în reviste de specialitate
Distincții:	Medalia Nr. 18 și diploma prin care se confirmă titlul de <i>Honorary Metrologist of COOMET</i>
Aparență la societăți/asociații științifice:	Membru al Comitetului Tehnic COOMET TC 1.10 "Thermometry and Thermal Physics".
	Membru al Comitetului Tehnic EURAMET TC-T "Technical Committee For Thermometry"
Cunoașterea limbilor:	Limba maternă: română
	Rusă: nivelul C2
	Engleză: nivelul B1
Date de contact de serviciu:	E-mail: <a href="mailto:bordianuc@gmail.com">bordianuc@gmail.com</a> Telefon: (+373) 78 201 202