

Модернизация Международной температурной шкалы МТШ-90: тройная точка диоксида углерода вместо тройной точки ртути

Виталий Михайлович Окладников¹, Сергей Петрович Полунин², Николай Александрович Бекетов^{3✉}, Анатолий Иванович Походун⁴

^{1, 2} Научно-производственное предприятие «Элемер», Москва, Россия

^{3, 4} Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева, Санкт-Петербург, Россия

¹elemer@elemer.ru, ²polunin@elemer.ru, ³n.a.beketov@vniim.ru ✉, ⁴a.i.pokhodun@vniim.ru

Аннотация. Исследовано одно из направлений совершенствования МТШ-90 – поиск фиксированной температурной точки, альтернативной тройной точке ртути, например тройной точки диоксида углерода. Необходимость данного направления совершенствования обусловлена подписанием в 2013 г. под эгидой ООН Минаматской конвенции о ртути и отказом от производства новых средств измерений на основе ртути (жидкостных ртутных термометров и пр.). Разработана конструкция ампулы для реализации тройной точки диоксида углерода. Приведены методы реализации и результаты исследований воспроизводимости температуры тройной точки диоксида углерода. Результаты исследований показывают перспективность использования температуры тройной точки диоксида углерода в качестве реперной точки МТШ-90 вместо температуры тройной точки ртути, а также возможность применения тройной точки диоксида углерода для калибровки как капсульных, так и стержневых эталонных платиновых термометров сопротивления.

Ключевые слова: температура, реперная точка, МТШ-90, ртуть, диоксид углерода, тройная точка

Для цитирования: Окладников В. М., Полунин С. П., Бекетов Н. А., Походун А. И. Модернизация Международной температурной шкалы МТШ-90: тройная точка диоксида углерода вместо тройной точки ртути // Измерительная техника. 2022. № 7. С. 54–57. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-7-54-57>

Modernization of the International Temperature Scale ITS-90: triple point of carbon dioxide instead of triple point of mercury

Vitaly M. Okladnikov, Sergei P. Polunin², Nikolay A. Beketov^{3✉}, Anatolii I. Pokhodun⁴

^{1, 2} Elemer, Moscow, Russia

^{3, 4} D. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM), St. Petersburg, Russia

¹elemer@elemer.ru, ²polunin@elemer.ru, ³n.a.beketov@vniim.ru ✉, ⁴a.i.pokhodun@vniim.ru

Abstract. One of the directions for improving the ITS-90 is investigated – the search for a fixed temperature point, an alternative to the triple point of mercury, for example, the triple point of carbon dioxide. The need for this direction of improvement is due to the signing in 2013 under the auspices of the UN of the Minamata Convention on Mercury and the refusal to produce new measuring instruments based on mercury (liquid mercury thermometers, etc.). The design of the cell for the implementation of the triple point of carbon dioxide has been developed. Implementation methods and results of studies of the carbon dioxide triple point temperature reproducibility are presented. The research results show that it is promising to use the carbon dioxide triple point temperature as the ITS-90 reference point instead of the mercury triple point temperature, as well as the possibility of using it to calibrate both capsule and long-stem standard platinum resistance thermometers.

Keywords: temperature, fixed point, ITS-90, mercury, carbon dioxide, triple point

Введение. Новое определение единицы температуры – кельвин – принято решением Генеральной конференции по мерам и весам в мае 2019 г. [1]. По оценкам рабочей группы TG-SI [2] Консультативного комитета по термометрии новое определение кельвина не влияет непосредственно на статус действующих международных температурных шкал МТШ-90 и ВНТШ-2000. Однако в долгосрочной перспективе предполагается постепенное совершенствование температурной шкалы, например с целью замены тройной точки

ртути. Это связано с тем, что в 2013 г. под эгидой ООН подписана Минаматская конвенция о ртути [3], ставшая причиной отказа от производства новых средств измерений на основе ртути (например, жидкостных ртутных термометров).

В МТШ-90 реперной точке ртути присвоено значение $-38,8344$ °C. Основные кандидаты на замену реперной точки ртути – температуры тройных точек следующих веществ: диоксида углерода CO_2 ($-56,558$ °C); гексафторида серы SF_6 ($-49,593$ °C); ксенона Xe ($-111,745$ °C) [4]. В [5–9] опубликованы

результаты исследований тройных точек перечисленных веществ, согласно полученным результатам данные вещества можно использовать для предполагаемой замены тройной точки ртути. Однако все опубликованные результаты получены для эталонных капсульных платиновых термометров сопротивления, что является значительным ограничением, так как почти все коммерческие калибровки предназначены для стержневых термометров.

Цель настоящей работы – разработка конструкции ампулы, предназначенной для реализации температуры тройной точки диоксида углерода. Конструкция ампулы должна обеспечивать калибровку как капсульных, так и стержневых эталонных платиновых термометров сопротивления.

Экспериментальные исследования.

Конструкция ампулы. На рис. 1 показана конструкция ампулы с CO_2 , разработанная специалистами НПП «Элемер» и ВНИИМ им. Д. И. Менделеева и обеспечивающая калибровку и поверку стержневых эталонных платиновых термометров. Габаритные размеры ампулы: высота 437 мм, внешний диаметр корпуса 64 мм. Корпус (оболочка) ампулы и термометровый канал изготовлены из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Ампула заполнена CO_2 чистой 99,9995 % под давлением $7,599 \cdot 10^6$ Па. Всего изготовлены две идентичные ампулы.

Тройная точка CO_2 реализована в переливном криостате ТПП 1-3 (ООО «ИзТех», Россия). Криостат позволяет регулировать температуру теплоносителя в диапазоне $-70 \dots -50$ °C и поддерживать установленную температуру с нестабильностью не более $\pm 0,01$ °C. В качестве теплоносителя в термостате использован этанол.

Ампула с CO_2 размещена в рабочем объеме криостата. В термометровом канале ампулы находится стержневой эталонный платиновый термометр сопротивления ЭТС-25, изготовленный во ВНИИМ. Термометровый канал заполнен спиртом на высоту чувствительного элемента термометра. Сопротивление термометра измерено мостом переменного тока ASLF900 и внешним термостатированным эталонным резистором номиналом 25 Ом. Измерительные токи 1 и 1,414 мА.

Методика реализации тройной точки CO_2 . Данная методика схожа с методикой реализации тройной точки воды [10]. Ампулу предварительно выдерживали в течение часа в криостате при температуре на $0,2$ °C выше температуры тройной точки CO_2 . Намораживание выполняли с помощью двух латунных стержней, по очереди погружаемых в термометровый канал ампулы и в сосуд Дьюара с жидким азотом. Для обеспечения лучшего теплового контакта термометровый канал заполняли спиртом. Стержни выдерживали в канале ампулы по 50 с. Ввиду отсутствия визуального контроля формирования мантии контролировали время намораживания. Время всего процесса намораживания 45 мин. Сразу после наморозки в ампулу поочередно погружали два латунных стержня температурой 23 °C. Каждый стержень выдерживали в канале в течение 1 мин. После этого в канал ампулы вводили контрольный термометр и регистрировали температуру CO_2

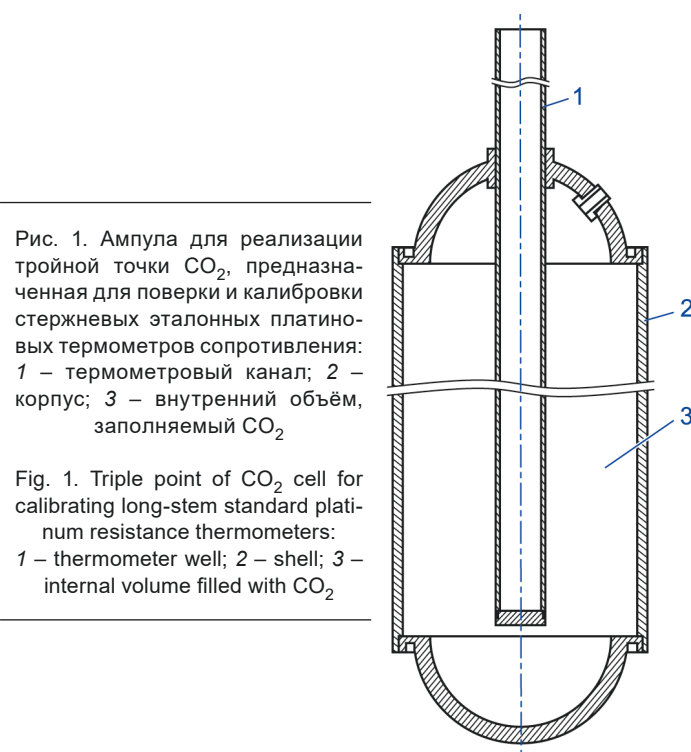


Рис. 1. Ампула для реализации тройной точки CO_2 , предназначенная для поверки и калибровки стержневых эталонных платиновых термометров сопротивления: 1 – термометровый канал; 2 – корпус; 3 – внутренний объем, заполняемый CO_2

Fig. 1. Triple point of CO_2 cell for calibrating long-stem standard platinum resistance thermometers: 1 – thermometer well; 2 – shell; 3 – internal volume filled with CO_2

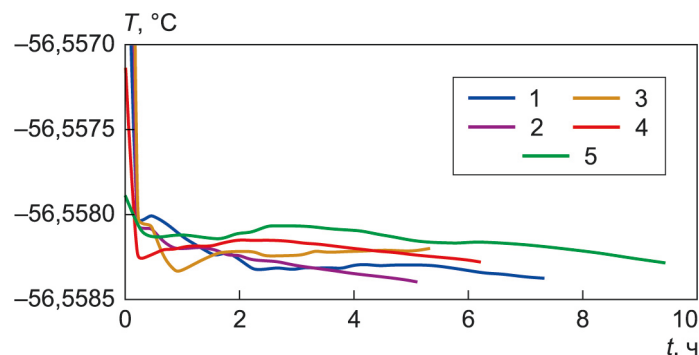


Рис. 2. Воспроизводимость значения температуры тройной точки CO_2 с использованием ампулы 1 при четырех независимо замороженных мантиях (кривые 1–4) и ампулы 2 (кривая 5)

Fig. 2. Reproducibility of the triple point temperature of CO_2 using cell 1 with four separately frozen mantles (curves 1–4) and cell 2 (curve 5)

в ампуле. После стабилизации температуры CO_2 в ампуле контрольный термометр извлекали из термометрового канала и туда снова на 1 мин погружали латунный стержень (температура стержня 23 °C). Затем вводили стержневой эталонный платиновый термометр сопротивления, измеряли и записывали температуру в канале ампулы. Для исследования воспроизводимости значения температуры тройной точки CO_2 использовали результаты пяти реализаций – четырех (при четырех независимо замороженных мантиях) реализаций ампулой 1 и одной реализации ампулой 2 (рис. 2). В ходе исследований проводилось большое количество измерений, в том числе для разработки методики реализации тройной точки CO_2 , описанной выше, поэтому для оценки воспроизводимости значения температуры

Бюджет составляющих суммарной неопределённости

Источник неопределённости	u_i , мК
Химические примеси	0,130
Изотопный состав	0,043
Гидростатическое давление	0,027
Нестабильность эталонного опорного резистора	0,002
Нелинейность прецизионного моста сопротивления	0,020
Поправка на самонагрев термометра	0,016
Влияние измерения тройной точки воды	0,033
Калибровка ЭТС-25	0,241
Воспроизводимость	0,093
Суммарная стандартная неопределённость ($k=1$) $u_\Sigma=0,296$ мК	

тройной точки CO_2 были выбраны наиболее характерные записи реализаций. Значение температуры тройной точки CO_2 , определённое по пяти реализациям двумя ампулами, лежит в пределах $-56,55807\dots-56,55832^\circ\text{C}$, среднее значение составляет $-56,55818^\circ\text{C}$.

Расчёт неопределённости измерений температуры тройной точки CO_2 . В таблице приведён бюджет составляющих суммарной неопределённости измерений (коэффициент охвата $k=1$) двумя эталонными платиновыми термометрами сопротивления, где u_i – стандартная неопределённость.

Влияние химических примесей рассчитывали методом максимальной общей оценки (overall maximum estimated, OME) [11]:

$$u_{\text{пр}} = C_{\text{пр}} R T_{\text{т.т}} / (\Delta H_{\text{пл}} \sqrt{3}),$$

где $u_{\text{пр}}$ – стандартная неопределённость влияния химических примесей; $C_{\text{пр}} = 5 \cdot 10^{-6}$ мкмоль/моль – концентрация примесей; $R = 8,3144463 \cdot 10^{-3}$ Дж/К·моль – универсальная газовая постоянная; $T_{\text{т.т}} = 216,592$ К – температура тройной точки; $\Delta H_{\text{пл}} = 8,65$ кДж/моль – молярная теплота плавления при температуре тройной точки.

Составляющая неопределённости $u_{\text{из}}$, обусловленная влиянием изотопного состава CO_2 , находится в пределах $-0,023\dots+0,051$ мК [12]. При равномерном законе распределения плотности вероятности этой составляющей в указанных пределах стандартную неопределённость рассчитывали по формуле

$$u_{\text{из}} = (|-0,023| + 0,051) / \sqrt{3}.$$

Отклонение температуры из-за гидростатического эффекта на дне термометрового канала ампулы – неопределённость $u_{\text{г.д}}$, обусловленную гидростатическим давлением, вычисляли по формуле

$$u_{\text{г.д}} = (\rho g h d T / d p) / \sqrt{3},$$

где ρ – плотность жидкого вещества (CO_2), $\rho = 1,178$ кг/м³; $g = 9,81$ м/с² – ускорение свободного падения; $h = 140$ мм – высота гидростатического столба.

Временную нестабильность эталонного опорного резистора находили как

$$u_{\text{в.н}} = \Delta T \alpha / (S \sqrt{3}),$$

где $\Delta T = 3 \cdot 10^{-3}$ К – максимальное отклонение температуры в термостате, в котором находится опорный резистор; $\alpha = 3 \cdot 10^{-9}$ К⁻¹ – температурный коэффициент сопротивления опорного резистора; S – чувствительность термометра при измеряемой температуре.

Нелинейность моста сопротивления ASLF900 указана в технических характеристиках прибора и выражена в температурном эквиваленте.

Заключение. В процессе исследований положительно оценены возможности использования тройной точки CO_2 в качестве реперной точки температурной шкалы и калибровки как капсульных, так и стержневых эталонных платиновых термометров сопротивления. Измерение точного значения термодинамической температуры тройной точки CO_2 не было целью настоящей статьи, эта задача должна решаться с применением первичного термометра, в частности акустического термометра. Однако измеренное при исследованиях ампул значение температуры тройной точки CO_2 близко к значениям температуры, которые получены при исследованиях ячеек для калибровки капсульных термометров [9].

По результатам исследований установлена высокая воспроизводимость температуры тройной точки CO_2 разработанными ампулами. Конструкция ампул позволяет применять их для поверки и калибровки и капсульных, и стержневых эталонных платиновых термометров сопротивления, а также обеспечивает стабильное воспроизведение температуры тройной точки CO_2 в течение длительного времени. Таким образом, температура тройной точки CO_2 может стать альтернативой тройной точки ртути в МТШ-90.

Список источников/References

1. Mise en pratique for the definition of the kelvin in the SI. Consultative Committee for Thermometry, SI Brochure, 9th ed., 2019, Appendix 2.
2. Consultative Committee for Photometry and Radiometry (CCPR). Report of the 24th meeting (19–20 September 2019) to the International Committee for Weights and Measures.
3. Минаматская конвенция по ртути от 29 августа 2017, ЮНЕП, ООН, 2017 [Minamata convention on mercury. Text and annexes, UNNP, UN, 2017].
4. Bedford R. E., et al., *Metrologia*, 1996, no. 33, pp. 133–154. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/33/2/3>
5. Steur P. P. M., Giraudi D., *Int. J. Thermophys.*, 2014, vol. 35, pp. 604–610. <https://doi.org/10.1007/s10765-014-1580-x>
6. Steur P. P. M., Rourke P. M. C., Giraudi D., *Metrologia*, 2019, vol. 56, no. 1, 015008. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/AAEE3A>
7. Tew W. L., Quelhas K. N., *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 2018, vol. 123, 12013. <https://doi.org/10.6028/jres.123.013>

8. Ting Li, et al., *Metrologia*, 2021, vol. 58, 035008.
<https://doi.org/10.1088/1681-7575/abee2c>

9. Yasuki Kawamura, Nobuhiro Matsumoto, Tohru Nakan,
Metrologia, 2020, vol. 57, no. 1, 015004.
<https://doi.org/10.1088/1681-7575/ab451e>

10. Furukawa G. T., Mangum B. W., Strouse G. F., *Metrologia*, 1997,
 vol. 34, no. 3, pp. 215–233.
<https://doi.org/10.1088/0026-1394/34/3/3>

11. Guide to the Realization of the ITS-90. Fixed Points: Influence of Impurities, Consultative Committee for Thermometry under the auspices of the International Committee for Weights and Measures, 2018, 33 p.

12. Liang Y., Zhang J. T., Feng X. J., *Int. J. Thermophys.*, 2021, vol. 42, 142.
<https://doi.org/10.1007/s10765-021-02882-1>

Статья поступила в редакцию 01.06.2022; одобрена после рецензирования 15.06.2022; принята к публикации 16.06.2022.
The article was submitted 01.06.2022; approved after 15.06.2022; accepted for publication 16.06.2022