Nova metoda za realizaciju ljestvice injišta/rosišta zraka u temperaturnom području od -70 °C do 5 °C

Šestan, Danijel

Doctoral thesis / Disertacija

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:753742

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb







Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Danijel Šestan, dipl.ing.stroj.

NOVA METODA ZA REALIZACIJU LJESTVICE INJIŠTA/ROSIŠTA ZRAKA U TEMPERATURNOM PODRUČJU OD -70 °C do 5 °C

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2015.



University of Zagreb

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND NAVAL ARCHITECTURE

Danijel Šestan, MSc, BSc

NEW METHOD FOR REALIZATION OF THE DEW/FROST POINT TEMPERATURE SCALE IN THE RANGE BETWEEN -70 °C do 5 °C

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2015.



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Danijel Šestan, dipl.ing.stroj.

NOVA METODA ZA REALIZACIJU LJESTVICE INJIŠTA/ROSIŠTA ZRAKA U TEMPERATURNOM PODRUČJU OD -70 °C do 5 °C

DOKTORSKI RAD

Mentor: Prof.dr.sc. Davor Zvizdić

Zagreb, 2015.



University of Zagreb

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND NAVAL ARCHITECTURE

Danijel Šestan, MSc, BSc

NEW METHOD FOR REALIZATION OF THE DEW/FROST POINT TEMPERATURE SCALE IN THE RANGE BETWEEN -70 °C do 5 °C

DOCTORAL THESIS

Supervisor: Prof.dr.sc. Davor Zvizdić

Zagreb, 2015.

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU:

UDK:	536.423.4:681.2.08
Ključne riječi:	Injište, rosište, saturator, generator točke rose, higrometar točke rose, umjeravanje higrometara, apsolutna vlažnost, sljedivost
Znanstveno područje:	TEHNIČKE ZNANOSTI
Znanstveno polje:	Strojarstvo
Institucija u kojoj je rad izrađen:	Fakultet strojarstva i brodogradnje
Mentor rada:	prof. dr. sc. Davor Zvizdić
Broj stranica:	142
Broj slika:	75
Broj tablica:	26
Broj korištenih bibliografskih jedinica:	100
Datum obrane:	24. ožujka 2015.
Povjerenstvo:	dr. sc. Lovorka Grgec Bermanec, izv. prof. – predsjednica dr. sc. Davor Zvizdić, red. prof. – mentor dr. sc. Damir Ilić, red. prof. – član
Institucija u kojoj je rad pohranjen:	Fakultet strojarstva i brodogradnje Nacionalna i sveučilišna knjižnica

Zahvala

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Davoru Zvizdiću na pruženim savjetima i bezrezervnoj podršci.

Kolegicama prof. dr. sc. Lovorki Grgec-Bermanec, dr. sc. Kristini Šariri, Maji Ivanišević, mag. oec i kolegama dr. sc. Nenadu Ferdeljiu, dr. sc. Marku Katiću, Jošku Zelku, dr. sc. Tomislavu Velikom i Alenu Jurišincu zahvalio bih na velikodušnoj pomoći tijekom cijelog istraživanja.

Također se želim zahvaliti kolegici Maji Zebić Avdičević, dipl. ing. te kolegama prof. dr. sc. Slavenu Dobroviću, prof. dr. sc. Davoru Ljubasu, doc. dr. sc. Hrvoju Juretiću, Goranu Smoljaniću, mag. ing i Marku Skorzitu, iz Laboratorija za vodu, gorivo i mazivo na deioniziranoj vodi visoke čistoće potrebnoj u eksperimentalnom dijelu istraživanja.

Na kraju, veliko hvala na podršci koju mi je pružila cijela obitelj, a posebno moja supruga Iris i sinovi Dario i Bruno.

Sadržaj

POPIS SLIKA ..... **VI**

POPIS TABLICA ..... **XI**

POPIS OZNAKA ..... **XIII**

SAŽETAK ..... **XX**

SUMMARY ..... **XXI**

1. UVOD **1**

1.1 POSTOJEĆE LINIJE U LPM-U I MOTIVACIJA RADA 3

1.2 CILJ I HIPOTEZA RADA 5

1.3 ORGANIZACIJA ISTRAŽIVANJA 5

1.4 ZNANSTVENI DOPRINOS 7

2. OSNOVE MJERENJA VLAŽNOSTI **8**

2.1 VODENA PARA U SMJESI PLINOVA 8

2.1.1 Apsolutni načini izražavanja vlažnosti 9

2.1.2 Parcijalni tlak vodene pare u smjesi plinova 10

2.1.3 Temperatura injišta/rosišta 13

2.1.4 Relativni načini izražavanja vlažnosti 13

3. LINIJA ZA REALIZACIJU LJESTVICE INJIŠTA/ROSIŠTA ZRAKA **15**

3.1 OSNOVNI PRINCIPI RADA GENERATORA INJIŠTA/ROSIŠTA 15

3.1.1 Princip rada generatora injišta/rosišta s dva tlaka (2P) 16

3.1.2 Princip rada generatora injišta/rosišta s dvije struje (2F) 16

3.1.3 Princip rada generatora injišta/rosišta s jednom temperaturom i jednim tlakom (1T-1P) 17

3.2 OSNOVNI PRINCIP RADA NOVOG GENERATORA INJIŠTA/ROSIŠTA (LRS) U LPM-U 17

3.3 PRINCIP RADA I KONSTRUKCIJA NOVOG SATURATORA 20

3.4 REGULACIJA TEMPERATURE IZLAZNE CIJEVI SATURATORA 25
3.5 TERMOMETRIJSKA KUPKA 26
3.6 TERMOMETRI ZA MJERENJE TEMPERATURE KUPKE I SATURATORA 28
3.7 TERMOMETRIJSKI OTPORNI MOST (TOM) 29
3.8 ETALONSKI OTPORNIK U GRIJANOM KUĆIŠTU (R_{FIX}) 31
3.9 BAROMETAR ZA MJERENJE TLAKA U KOMORI SATURATORA I U BLIZINI UMJERAVANOG HIGROMETRA 32
3.10 HIGROMETAR TOČKE ROSE ZA PROVJERU INJIŠTA/ROSIŠTA ZRAKA NA IZLAZU IZ GENERATORA 33
3.11 SUSTAV ZA PRIPREMU ZRAKA ZA NAPAJANJE SATURATORA 35
3.12 VODA ZA PUNJENJE SATURATORA 37
3.13 RAČUNALNI PROGRAMI 38
3.13.1 Programi za bilježenje očitanja instrumenata 39
4. MATEMATIČKI MODEL REALIZACIJE 42
4.1 ISPRAVCI VEZANI UZ TERMOMETRE ZA MJERENJE TEMPERATURE SATURATORA 43
4.2 ISPRAVCI VEZANI UZ OPREMU ZA MJERENJE OTPORA TERMOMETARA 44
4.3 ISPRAVCI VEZANI UZ NESIGURNOST SATURATORA 45
4.4 ISPRAVCI VEZANI UZ NESIGURNOSTI MJERENJA TLAKA U KOMORI SATURATORA I U OSJETNIKU ISPITIVANOG HIGROMETRA 46
4.5 NESIGURNOST REALIZACIJE 49
4.6 ISPITIVANJE KARAKTERISTIKA SATURATORA 50
4.6.1 Mjerna linija za ispitivanje saturatora 51
4.6.2 Ispitivanje predsaturatora 53
4.6.3 Ispitivanje učinkovitosti saturatora 57
4.6.4 Ispitivanje aksijalnih temperaturnih gradijenata u komori saturatora 61

4.6.5 Ispitivanje stabilnosti tlaka u komori saturatora i u blizini osjetnika ispitivanog higrometra točke rose 64
4.7 ISPITIVANJE KARAKTERISTIKA KUPKE 65
4.8 ISPITIVANJE KARAKTERISTIKA TERMOMETARA ZA MJERENJE TEMPERATURE KUPKE 71
4.8.1 Umjeravanje termometara SPRT1 i SPTR2 71
4.8.2 Samozagrijanje termometara SPRT1 i SPRT2 78
4.8.3 Vremenska promjena karakteristike termometara SPRT1 i SPRT2 u periodu između umjeravanja 82
4.9 ODABIR I ISPITIVANJE KARAKTERISTIKA TERMOMETARA ZA MJERENJE TEMPERATURE ZRAKA U KOMORAMA SATURATORA I PREDSATURATORA 82
4.9.1 Umjeravanje termometara PRT1 i PRT2 82
4.9.2 Ispitivanje histereze termometara PRT1 i PRT2 85
4.9.3 Određivanje nesigurnosti umjeravanja termometara PRT1 i PRT2 87
4.9.4 Nesigurnost određivanja temperature zone kontrolirane temperature PRT1 i PRT2 87
4.9.5 Doprinos umjeravanih termometara PRT1 i PRT2 ukupnoj nesigurnosti umjeravanja 93
4.9.6 Ispitivanje samozagrijanja termometra za mjerenje temperature komore saturatora (PRT1) 95
4.9.7 Vremenska promjena karakteristike termometara PRT1 i PRT2 u periodu između umjeravanja 102
4.10 ODREĐIVANJE NESIGURNOSTI ZBOG PROVOĐENJA TOPLINE KROZ TIJELA TERMOMETARA SPRT1, SPRT2 I PRT1 102
4.11 ISPITIVANJE KARAKTERISTIKA TERMOMETRIJSKOG OTPORNOG MOSTA 103
4.12 ISPITIVANJE KARAKTERISTIKA ETALONSKOG OTPORNIKA 107
4.12.1 Vremenska promjena otpora etalonskog otpornika u periodu između umjeravanja 109

4.13 ODREĐIVANJE ISPRAVAKA I NESIGURNOSTI VEZANIH UZ AEROSTATSKI TLAK 110
4.14 ODREĐIVANJE NESIGURNOSTI ZBOG NEČISTOĆA PRISUTNIH U VODI 111
4.15 BUDŽET NESIGURNOSTI REALIZACIJE 113
5. USPOREDBA REALIZACIJA U MIKES-U I LPM-U 116
5.1 ORGANIZACIJA USPOREDBE 116
5.1.1 Sudionici usporedbe 116
5.1.2 Provedba usporedbe i mjerenja 117
5.2 PRIJENOSNI ETALON 117
5.2.1 Opis prijenosnog etalona 117
5.2.2 Karakteristike prijenosnog etalona 118
5.3 REZULTATI USPOREDBE 121
5.4 FAKTOR SLAGANJA 123
5.5 POVEZIVANJE REZULTATA S REFERENTNIM VRIJEDNOSTIMA KLJUČNE USPOREDBE EURAMET.T-K6 (ERV) 124
5.6 DISKUSIJA REZULTATA 127
6. ZAKLJUČAK 128
6.1 PREGLED PROVEDENOG ISTRAŽIVANJA 128
6.2 GLAVNI REZULTATI RADA 130
6.3 MOGUĆNOSTI DALJNJEG ISTRAŽIVANJA 131
ŽIVOTOPIS 133
LITERATURA 134

Popis slika

Slika 1. Tipične umjerne sposobnosti pojedinih europskih NMI-a (oznake NMI1 do NMI5); crvena linija predstavlja donju granicu najboljih mjernih sposobnosti svih Europskih NMI-a, objavljenih u međunarodnoj bazi podataka BIPM-a do 2015. godine. 3

Slika 2. Najveći mogući sadržaj vodene pare u zraku u ovisnosti o temperaturi, pri atmosferskom tlaku. 8

Slika 3. Princip rada generatora injišta/rosišta s dva tlaka (2P). 16

Slika 4. Princip rada generatora injišta/rosišta s dvije struje (2F). 16

Slika 5. Princip rada generatora injišta/rosišta s jednom temperaturom i jednim tlakom (1T-1P). 17

Slika 6. Shematski prikaz primarnog niskotemperaturnog generatora injišta/rosišta zraka (plina). 18

Slika 7. Fotografije sastavljenog primarnog niskotemperaturnog generatora injišta/rosišta zraka (plina). 19

Slika 8. Model novog niskotemperaturnog saturatora. 20

Slika 9. Model predsaturatora. 21

Slika 10. Model glavne saturacijske komore. 22

Slika 11. Novi niskotemperaturni saturator nakon izgradnje u MIKES-u (lijevo) te nakon modifikacije u LPM-u (desno). 24

Slika 12. Grijaći kabel na izlaznoj cijevi LRS-a. 25

Slika 13. Regulator temperature grijača izlazne cijevi LRS-a. 25

Slika 14. Shematski prikaz kupke za regulaciju temperature saturatora. 27

Slika 15. Kupka za regulaciju temperature saturatora. 27

Slika 16. Termometri korišteni za mjerenje temperature kupke i komore saturatora. 28

Slika 17. Termometrijski otporni most ASL F700 (TOM) s pripadnim skenerom. 29

Slika 18. Shematski prikaz osnovnih komponenata izmjeničnog otpornog mosta ASL F700. 30

Slika 19. Etalonski otpornik Tinsley (model 5685A) u grijanom kućištu (lijevo) i izvan kućišta (desno). 31

Slika 20. Barometar Vaisala PTB330 (lijevo) i kapacitivni osjetnik tlaka Barocap (desno). 32

Slika 21. Higrometar točke rose MBW-373L. 33

Slika 22. Shematski prikaz osjetnika točke rose s hlađenim zrcalom. 34

Slika 23. Shematski prikaz sustava za napajanje saturatora zrakom. 36

Slika 24. Pojedinačne komponente sustava: bezuljni kompresor i spremnik zraka, adsorpcijski sušač zraka, precizni regulatori tlaka, čestični filtar, rotametar. 37

Slika 25. Sustav za proizvodnju deionizirane vode u Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo FSB-a. 37

Slika 26. Shematski prikaz računalnih programa razvijenih za potrebe bilježenja očitanja i upravljanje instrumentima. 38

Slika 27. Shematski prikaz više instanci računalnih programa za bilježenje očitanja otpornih mostova/instrumenata. 39

Slika 28. Dijagram toka programa za bilježenje očitanja instrumenata (crtkani blokovi se odnose samo na program za otporne mostove). 40

Slika 29. Prozor za grafički prikaz podataka programa za bilježenje očitanja instrumenata. 41

Slika 30. Prozor za grafički prikaz podataka programa za bilježenje očitanja otpornih mostova. 41

Slika 31. Matematički model za referentnu vrijednost realizacije. 42

Slika 32. Dijagram za određivanje koeficijenata osjetljivosti temperature injišta/rosišta o tlaku zraka $\partial T_{\mathrm{inj/ros}} / \partial P$. Dijagram je izrađen za apsolutni tlak 1030 mbar. 48

Slika 33. Shematski prikaz mjerne linije za ispitivanje LRS-a. 51

Slika 34. Rezultati ispitivanja temperature predsaturatora u MIKES-u. 54

Slika 35. Rezultati ispitivanja temperature predsaturatora u LPM-u. 54

Slika 36. Rezultati ispitivanja učinkovitosti predsaturatora u MIKES-u. 55

Slika 37. Rezultati ispitivanja učinkovitosti predsaturatora u LPM-u. 55

Slika 38. Razlika injišta/rosišta zraka dobivenih na temelju očitanja temperature i tlaka LRS-a i vrijednosti izmjerene pomoću preciznog higrometra točke rose (HTR2), za vrijeme ispitivanja u MIKES-u. 58

Slika 39. Razlike injišta/rosišta zraka dobivenih na temelju očitanja temperature i tlaka LRS-a i vrijednosti izmjerene pomoću preciznog higrometra točke rose (HTR2), za vrijeme ispitivanja u LPM-u. 58

Slika 40. Razlike temperatura izmjerenih unutar komore saturatora i temperatura radne tekućine kupke u blizini komore saturatora, za vrijeme ispitivanja u MIKES-u. Temperatura kupke prikazana je debelom plavom linijom na sekundarnoj ordinate (desno). 60

Slika 41. Razlike temperatura izmjerenih unutar komore saturatora i temperatura radne tekućine kupke u blizini komore saturatora, za vrijeme ispitivanja u LPM-u. Temperatura kupke prikazana je debelom plavom linijom na sekundarnoj ordinate (desno). 60

Slika 42. Grafički prikaz rezultata ispitivanja aksijalnih gradijenata u komori saturatora u temperaturnim točkama -70 °C, -5 °C i 10 °C, pri protocima 1.0 L·min-1 i 2.2 L·min-1. 62

Slika 43. Standardna nesigurnost mjerenja temperature u komori saturatora zbog postojanja vertikalnih temperaturnih gradijenata. 63

Slika 44. Ispitivanje temperaturnih gradijenata i stabilnosti kupke za LRS. 66

Slika 45. Rezultati ispitivanja kupke. Na dijagramima gore lijevo prikazani su horizontalni gradijenti u ovisnosti o vertikalnoj poziciji termometara. Na dijagramima dolje lijevo prikazana je temperaturna stabilnost kupke u vremenskom periodu od jednog sata. Na dijagramima desno prikazani su vertikalni gradijenti izmjereni pojedinim termometrom. 69

Slika 46. Doprinos standardnoj nesigurnosti temperature kupke zbog postojanja prostornih gradijenata $u\left(C_{\mathrm{kup,GRAD}}\right)$ i vremenske nestabilnosti temperature $u_{\mathrm{stab}}\left(T_{\mathrm{kup}}\right)$ u ovisnosti o temperaturi kupke T_{kup}. 70

Slika 47. Nesigurnost devijacijske funkcije termometara $U(T)$, izražena s faktorom pokrivanja k=2. 76

Slika 48. Dijagram frekvencija Monte Carlo simulacija za temperaturu $\overline{T}_k = 30\ °C$. Crvenom linijom označena je teorijska normalna razdioba. 76

Slika 49. Dijagram toka za određivanje nesigurnosti devijacijskih funkcija Monte Carlo metodom. 77

Slika 50. Pojednostavljeni model samozagrijavanja termometra. 79

Slika 51. Prikaz procesa mjerenja samozagrijavanja termometra postupkom s dvije struje. 79

Slika 52. Rezultat ispitivanja samozagrijavanja termometara SPRT1 i SPRT2 u uvjetima upotrebe. 80

Slika 53. Primjer rezultata ispitivanja samozagrijavanja termometara SPRT1 i SPRT2 u trojnoj točci vode. 81

Slika 54. Linija za umjeravanje termometara za mjerenje temperature komore saturatora i predsaturatora. 83

Slika 55. Dijagram toka za iterativnu metodu određivanja temperature T iz otpora R termometra - ista metoda je upotrebljavana za sve oblike korištenih funkcija $f(R)=g(T)$. 91

Slika 56. Nesigurnost interpolacijske funkcije termometara PRT1 i PRT2 $U(T)$, izražena s faktorom pokrivanja $k=2$. 94

Slika 57. Linija za ispitivanje samozagrijavanja termometra za mjerenje temperature zraka u komori saturatora. 96

Slika 58. Primjeri dijagrama dobivenih mjerenjem samozagrijavanja termometra PRT1 u uvjetima upotrebe (a) i uvjetima umjeravanja (b). 97

Slika 59. Algoritam za pronalaženje vremena stabilizacije termometra nakon promjene struje. 99

Slika 60. Dijagram uz pojašnjenje algoritma za traženje vremena stabilizacije ispitivanog termometra nakon promjene struje. 100

Slika 61. Rezultati ispitivanja samozagrijavanja termometra PRT1 u uvjetima upotrebe na poziciji 20 mm od dna saturatora (u struji zraka) te u uvjetima umjeravanja. 101

Slika 62. Rezultati ispitivanja samozagrijavanja termometra PRT1 u uvjetima upotrebe na poziciji 1.5 mm od dna saturatora (u ledu/vodi) te u uvjetima umjeravanja. 101

Slika 63. Hamonov spoj. 103

Slika 64. Linija za ispitivanje karakteristika termometrijskog otpornog mosta pomoću RBC-a. 105

Slika 65. Rezultati ispitivanja termometrijskog otpornog mosta. 107

Slika 66. Linija za ispitivanje stabilnosti etalonskog otpornika u grijanom kućištu. 108

Slika 67. Rezultati mjerenja stabilnosti temperature ulja u kupki za etalonske otpornike pri čemu je mjerenje izvršeno istovremeno s mjerenjem stabilnosti etalonskog otpornika. 108

Slika 68. Rezultati mjerenja stabilnosti etalonskog otpornika Tinsley 5685A u termostatiranom kućištu Tinsley 5648, izvršeni tijekom 65 sati. 109

Slika 69. Vremenska promjena otpora etalonskog otpornika Tinsley 5685A, u periodima između umjeravanja. 109

Slika 70. Rezultati umjeravanja u MIKES-u (uočljiva je nelinearnost prijenosnog etalona). 119

Slika 71. Razlike između temperatura injišta/rosišta dobivenih mjerenjem otpora i očitanjem s ekrana instrumenta. 119

Slika 72. Polinomi drugog reda pronađeni na temelju rezultata umjeravanja MIKES1 i MIKES2 u području između -50 °C i 20 °C. 120

Slika 73. Rezultati mjerenja provedenih u MIKES-u i LPM-u izračunati pomoću jednadžbi (95) do (98). 123

Slika 74. Faktor slaganja između MIKES-a i LPM-a. Krila prikazuju proširenu nesigurnost s faktorom pokrivanja k=2. 124

Slika 75. Razlika između rezultata LPM-a i *ERVK6* ($\Delta R = RLPM - ERVK6$). Krila predstavljaju proširene nesigurnosti s faktorom pokrivanja k=2. 125

Popis tablica

Tablica 1. Koeficijenti Sonntagove jednadžbe (8) za tlak zasićenja vodene pare. 11

Tablica 2. Koeficijenti Greenspanove jednadžbe (10) za faktor povećanja tlaka zasićenja vodene pare u prisutnosti sudioničkih plinova. 12

Tablica 3. Specifikacije proizvođača za osnovne sastavne komponente regulatora temperature izlazne cijevi LRS-a. 26

Tablica 4. Osnovne karakteristike odabrane termometrijske kupke. 26

Tablica 5. Osnovne karakteristike termometara za mjerenje temperature kupke i temperature u komori saturatora. 28

Tablica 6. Mjerne sposobnosti i karakteristike otpornog mosta ASL F700A. 30

Tablica 7. Specifikacije proizvođača za etalonski otpornik Tinsley 5685A. 31

Tablica 8. Specifikacije proizvođača za barometar Vaisala PTB330. 32

Tablica 9. Specifikacije proizvođača za higrometar točke rose MBW-373L. 35

Tablica 10. Popis opreme korištene za ispitivanje karakteristika LRS-a u MIKES-u i LPM-u. 52

Tablica 11. Učinkovitost predsaturatora u kombinaciji s inicijalnim ovlaživačem. 56

Tablica 12. Rezultati ispitivanja stabilnosti tlaka u komori saturatora i u blizini osjetnika umjeravanog higrometra. Oznake q_{sat} i q_{isp} se odnose na protoke zraka kroz saturator i ispitivani higrometar. 64

Tablica 13. Rezultati umjeravanja termometara SPRT1 i SPRT2 provedenog u laboratoriju „Fluke Corporation“. 71

Tablica 14. Vrijednosti koeficijenata *Ai* i *Ci* u jednadžbama referentne funkcije Wr, (45) i (46). 72

Tablica 15. Koeficijenti individualnih devijacijskih funkcija termometara SPRT1 i SPRT2. 74

Tablica 16. Rezultati umjeravanja termometara SPRT1 i SPRT2 provedenog u LPM-u i usporedba s rezultatima umjeravanja iz laboratorija Fluke Corporation. 78

Tablica 17. Rezultati umjeravanja termometara za mjerenje temperature komore saturatora i predsaturatora provedenog u LPM-u. 83

Tablica 18. Koeficijenti karakteristika termometara za mjerenje temperature komore saturatora i predsaturatora. 85

Tablica 19. Rezultati preliminarnog ispitivanja četiri termometra radi selekcije za daljnje istraživanje. 86

Tablica 20. Primjer budžeta mjerne nesigurnosti određivanja temperature zone kontrolirane temperature prilikom umjeravanja termometara PRT1 i PRT2 u temperaturnoj točci -70 °C. 92

Tablica 21. Primjer budžeta nesigurnosti umjeravanja termometara PRT1 i PRT2 u temperaturnoj točci -70 °C. 94

Tablica 22. Primjer budžeta nesigurnosti za ispitivanje samozagrijavanja termometra PRT1 postavljanog na visinu 1.5 mm od dna saturacijske komore u temperaturnoj točci -50 °C, pri protoku zraka od 2.2 L·min-1. 100

Tablica 23. Prikaz 35 mogućih kombinacija dobivenih pomoću četiri osnovna otpornika ugrađena u RBC. 104

Tablica 24. Nominalni odnosi otpora korišteni prilikom ispitivanja karakteristika mosta F700 (≤ 4.000). 105

Tablica 25. Budžet nesigurnosti realizacije ljestvice injišta/rosišta zraka. 114

Tablica 26. Rezultati bilateralne usporedbe između MIKES-a i LPM-a i povezivanje rezultata LPM-a s ključnom usporedbom EURAMET.T-K6. Proširene nesigurnosti U su dane na nivou pouzdanosti 95% (k=2). 126

Popis oznaka

a_{sat} , a_{kup} - granice pogreške mjerenja temperatura saturatora i kupke zbog kratkoročne stabilnosti korištene opreme (mosta, etalonskog otpornika i termometara), mK

a_{ref} - granice pogreške mjerenja temperature zbog kratkoročne stabilnosti korištene opreme (mosta, etalonskog otpornika i termometara), mK

c - molarna koncentracija, $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

C_{HIST} - ispravak zbog histereze umjeravanog termometra, mK

$C_{\mathrm{kup,GRAD}}$ - ispravak zbog nehomogenog temperaturnog polja unutar radnog volumena kupke, mK

$C_{P\mathrm{isp},i}$ - ispravci tlaka u osjetniku ispitivanog higrometra zbog pojedinog izvora pogreške, hPa

$C_{P\mathrm{sat},i}$ - ispravci tlaka u komori saturatora zbog pojedinog izvora pogreške, hPa

$C_{\mathrm{Pisp,AER}}$, $C_{\mathrm{Psat,AER}}$ - ispravci zbog aerostatskog tlaka (razlika visina) između osjetnika tlaka i mjesta mjerenja, hPa

$C_{\mathrm{Pisp,1}}$, $C_{\mathrm{Psat,1}}$ - ispravci tlaka na temelju podataka iz umjernica barometara, hPa

$C_{\mathrm{Pisp,2}}$, $C_{\mathrm{Psat,2}}$ - ispravci tlaka zbog rezolucije barometara, hPa

$C_{\mathrm{Pisp,3}}$, $C_{\mathrm{Psat,3}}$ - ispravci tlaka zbog dugoročne stabilnosti barometara u periodu između dva umjeravanja, hPa

$C_{\mathrm{Pisp,STAB}}$, $C_{\mathrm{Psat,STAB}}$ - ispravci zbog vremenske stabilnosti tlaka, hPa

C_{RS1} - ispravak zbog promjene vrijednosti otpora etalonskog otpornika između dva umjeravanja (drift), mΩ

C_{RS2} - ispravak zbog promjene temperature etalonskog otpornika (u odnosu na temperaturu pri kojoj je umjeren) , mΩ

$C_{sat,j}$ - ispravci temperature injišta/rosišta zbog pogrešaka vezanih uz temperaturu saturatora, mK

$C_{sat,GRAD}$ - ispravak zbog nehomogenog temperaturnog polja unutar komore saturatora, mK

$C_{sat,UČIN}$ - ispravak zbog nepotpune učinkovitosti saturatora, mK

$C_{sat,STAB}$ - ispravak zbog vremenske nestabilnosti temperature unutar radnog volumena kupke, mK

$C_{sat,VODA}$ - ispravak zbog kontaminacije vode u ovlaživaču, predsaturatoru i saturatoru, mK

$C_{TT1,i}$ - ispravak temperature *i*-tog termometra na temelju podataka iz umjernice, mK

$C_{TT2,i}$ - ispravak temperature *i*-tog termometra zbog promjene vrijednosti karakteristike između dva umjeravanja (drift), mK

$C_{TT3,i}$ - ispravak temperature *i*-tog termometra zbog samozagrijanja, mK

$C_{TT4,i}$ - ispravak temperature *i*-tog termometra zbog provođenja topline kroz tijelo termometra, mK

$C_{TT5,i}$ - ispravak temperature *i*-tog termometra zbog histereze, mK

C_{XTT1} - ispravak zbog nesigurnosti mosta (uključuje nelinearnost), ppm

C_{XTT2} - ispravak zbog rezolucije mosta, ppm

$C_{XTS1,i}$ - ispravak zbog nesigurnosti mosta kojim je mjeren otpor *i*-tog etalonskog termometra, uključuje nelinearnost, ppm

$C_{XTS2,i}$ - ispravak zbog rezolucije mosta, ppm

C_{ZKT} - ispravak zbog razlike temperatura zone kontrolirane temperature i umjeravanog termometra, mK

D_{eff} - efektivni promjer termometra, mm

$D_{\mathrm{MIKES,LPM}}$ - faktor slaganja utvrđen usporedbom realizacija injišta/rosišta MIKES-a i LPM-a, mK

δ_{rep} - korekcija zbog neponovljivosti rezultata dobivenih reformiranjem sloja kondenzata na zrcalu prijenosnog etalona, kod svake ponovljene realizacije, mK

δ_{stab} - vrijednost korekcije zbog vremenske promjene karakteristike prijenosnog etalona za vrijeme usporedbe, mK

e_{zas} - tlak zasićenja vodene pare, Pa

$e_{\mathrm{L}}\left(T_{\mathrm{inj}}\right)$ - tlak zasićenja vodene pare iznad površine leda, Pa

$e_{\mathrm{W}}\left(T_{ros}\right)$ - tlak zasićenja vodene pare iznad površine kapljevite vode, Pa

$e_{\mathrm{L/w}}\left(T_{\mathrm{inj/ros}}\right)$ -tlak zasićenja vodene pare iznad površine leda/vode, Pa

f - korekcijski faktor povećanja tlaka zasićenja vodene pare u prisutnosti sudioničkih plinova

g - ubrzanje sile teže, $\mathrm{m\cdot s^{-2}}$

g_{e} - ubrzanje sile teže na ekvatoru, 9.780327 $\mathrm{m\cdot s^{-2}}$

H - nadmorska visina na mjestu mjerenja, m

h_{barom} - visina barometra, m

$h_{\mathrm{sat/isp}}$ - visina glavne saturacijske komore odnosno osjetnika ispitivanog higrometra, m

I - efektivna vrijednost električne struje koja teče kroz osjetnik termometra, mA

k - faktor pokrivanja

L - dubina uranjanja osjetnika termometra, m

m - molalnost otopine, $\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$

m_{W} - masa vodene pare, kg

m_{SP} - masa suhog plina, kg

m_{VP} - masa vlažnog plina, kg

M_{z} - molarna masa suhog zraka, $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

M_{v} - molarna masa vode, $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

M_{soli} - molarna masa soli, $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

n_i - količina pojedinog sudionika u vlažnom plinu, mol

n_{W} - količina vodene pare u vlažnom plinu, mol

P - apsolutni tlak, hPa

P_i - tlak *i*-tog sudioničkog plina u smjesi plinova, hPa

P_{sat} - tlak u glavnoj saturacijskoj komori (tlak saturacije), hPa

P_{isp} - tlak u osjetniku ispitivanog uređaja, hPa

P_{H2O} - parcijalni tlak vodene pare u smjesi plinova, hPa

P_{barom} - očitanje tlaka s barometra, hPa

q - specifična vlažnost plina, $\mathrm{kg \cdot kg^{-1}}$ ili $\mathrm{g \cdot kg^{-1}}$

q_{V} - apsolutna vlažnost plina, $\mathrm{kg \cdot m^{-3}}$

R - opća plinska konstanta, 0.314472 $\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

R_0 - otpor termometra na temperaturi 0 °C, Ω

$R_{0.01}$ - otpor termometra na temperaturi trojne točke vode, Ω

R_{lab} - rezultat realizacije pojedinog laboratorija u pojedinoj točci usporedbe, mK

R_s - električni otpor etalonskog otpornika, Ω

R_T - otpor termometra, Ω

R_X - otpor umjeravanog termometra na temperaturi zone kontrolirane temperature, Ω

r - koeficijent korelacije

r_u - unutarnji toplinski otpor između osjetnika termometra i njegovog okoliša, $K \cdot W^{-1}$

r_v - vanjski toplinski otpor između osjetnika termometra i njegovog okoliša, $K \cdot W^{-1}$

s - standardna devijacija očitanja

$SB_{\#}$ - brojevi generirani pomoću generatora slučajnih brojeva

SZ - samozagrijanje termometra, °C

T - temperatura, °C ili K

T_{ref} - očitanje temperature pomoću referentnog termometra,°C

T_{ros} - temperatura rosišta, °C

T_{inj} - temperatura injišta, °C

$T_{inj/ros}$ - temperatura injišta/rosišta, °C

T_{sat} - temperatura u glavnoj saturacijskoj komori (temperatura saturacije), °C

T_{kup} - temperatura kupke, °C

$T_{T,i}$ - temperatura *i*-tog termometra, °C

T_{zrcala} - temperatura termometra ugrađenog u zrcalo higrometra točke rose, °C

T_{sobe} - temperatura zraka u okolini, °C

ΔT_{m} - pogreška u mjerenju temperature zbog provođenja topline kroz tijelo termometra, mK

ΔT_{HIST} - razlika temperature koja nastaje kao posljedica histereze termometra, mK

$u_c(y)$ - standardna nesigurnost mjerene veličine

$u(x_i)$ - standardna nesigurnost pojedine (i-te) utjecajne veličine

V_{VP} - volumen vlažnog plina, m^3

$Wr(T_{90})$ - referentna funkcija omjera otpora platinskog otpornog termometra na mjerenoj temperaturi T_{90} i na temperaturi trojne točke vode $T_{0.01}$

$\Delta W(T_{90})$ - individualna devijacijska funkcija termometra

W - vlažnost plina, $\mathrm{kg}\cdot\mathrm{kg}^{-1}$ ili $\mathrm{g}\cdot\mathrm{kg}^{-1}$

W_{sat} - maseni omjer saturacije, $\mathrm{kg}\cdot\mathrm{kg}^{-1}$ ili $\mathrm{g}\cdot\mathrm{kg}^{-1}$

X - odnos električnog otpora R koji mjerimo otpornim mostom i električnog otpora etalonskog otpornika R_{s} (očitanje mosta)

$X_{\mathrm{TT},i}$ - očitanje s otpornog mosta tijekom mjerenja otpora i-tog termometra

$X_{\mathrm{TS},i}$ - očitanje s otpornog mosta tijekom mjerenja otpora i-tog etalonskog termometra

X_{RX} - očitanje s otpornog mosta tijekom mjerenja otpora umjeravanog termometra

$X_{i,\mathrm{mjer}}$ - omjeri otpora izmjereni mostom

$X_{i,\mathrm{rač}}$ - omjeri otpora određeni metodom najmanjih kvadrata

X_{V} - volumni udio pare u vlažnom plinu, $\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{m}^{-3}$

X_{n} - molni udio

X_{H2O} - molni udio vodene pare u vlažnom plinu, $\mathrm{mol}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$

$X_{\mathrm{H2O,zas}}$ - molni udio vodene pare u plinu zasićenom iznad ravne površine čiste vode, $\mathrm{mol} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$

x - molni udio iona soli u otopini, $\mathrm{mol} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$

Z - faktor kompresibilnosti zraka

φ - relativna vlažnost, %

Φ - volumni protok zraka , $\mathrm{L \cdot min^{-1}}$

Λ - ionska vodljivost, $\mathrm{m^2 \cdot S \cdot mol^{-1}}$

Λ^0 - ionska vodljivost otopine pri beskonačnom razrjeđenju, $\mathrm{m^2 \cdot S \cdot mol^{-1}}$

v - broj efektivnih stupnjeva slobode sustava

ρ_z - gustoća zraka u cijevima koje povezuju barometar s mjestom mjerenja, $\mathrm{kg \cdot mol^{-3}}$

Sažetak

Glavna namjera istraživanja je realizacija ljestvice temperatura injišta/rosišta zraka u rasponu od -70 °C do 5 °C. Realizacija ljestvice uključuje projektiranje i sastavljanje mjerne linije za ispitivanje etalonskih higrometara točke rose, definiranje eksperimentalne metode i pripadajućeg matematičkog modela umjeravanja te određivanje mjerne nesigurnosti realizacije. U okviru istraživanja izrađeni su računalni programi za upravljanje realizacijom i prikupljanje relevantnih mjerenih veličina. Predloženo istraživanje unaprijedilo je umjerne mogućnosti Laboratorija za procesna mjerenja (LPM) kao nacionalnog etalona vlažnosti Republike Hrvatske te je osiguralo sljedivost na području mjerenja vlažnosti zraka. Ovime je omogućeno ravnopravno sudjelovanje Republike Hrvatske u europskim i svjetskim mjeriteljskim usporedbama na predmetnom području. Umjerne mogućnosti nove linije eksperimentalno su potvrđene međulaboratorijskom usporedbom s nacionalnim etalonom Finske. Na temelju provedene usporedbe, sposobnosti umjeravanja i mjerenja Laboratorija (eng. *Calibration and Measurement Capability*, CMC) međunarodno su priznate i registrirane u bazi usporedbi (eng. *key comparison database*, KCDB) Međunarodnog ureda za utege i mjere (fra. *Bureau International des Poids et Mesures*, BIPM).

Summary

The main goal of the research is the realization of the dew/frost point temperature scale in the range between -70 °C and 5 °C. The realization of the dew/frost point scale includes design and construction of the measurement facility for calibration of standard dew-point hygrometers, definition of experimental calibration method together with the mathematical model of calibration and determination of the calibration uncertainty. As part of the research, PC software was developed for control of the realization process and relevant data acquisition. Proposed research has improved calibration capabilities of Laboratory for Process Measurement as Croatian National Humidity Standard and assured the traceability in the field of air humidity measurements. It enabled the Republic of Croatia to participate in the interlaboratory comparisons at the European and global level. Measurement capabilities of the new facility are confirmed through the interlaboratory comparison with national metrology institute of Finland. Based on the comparison results, Calibration and measurement capabilities (CMC) of the Laboratory are acknowledged internationally and available in the key comparison database of the Bureau International des Poids et Mesures (BIPM).

1. UVOD

Doktorski rad bavi se primarnom realizacijom ljestvice injišta i rosišta zraka, za potrebe ispitivanja higrometara točke rose. Budući da se principi mjerenja vlažnosti znatno razlikuju s obzirom na agregatno stanje promatrane vlažne tvari i agregatno stanje vode koja je u njoj sadržana, potrebno je naglasiti da se u ovom radu obrađuje područje mjerenja vodene pare u zraku.

Ljudi su još od davnih vremena svjesni važnosti mjerenja vlage u zraku. U drevnim zapisima pronađenim na području Kine, opisano je korištenje prvog poznatog instrumenta za mjerenje vlažnosti (higrometra), upotrebljavanog 179. godine pr. n .e. [1]. Higrometar je radio na principu vage kod koje se na jednom kraju nalazio higroskopni materijal, a na drugom kamenje. Prvi znanstveni koraci na području mjerenja vlažnosti napravljeni su u 18. stoljeću, kada je započelo pronalaženje jednadžbe za tlak zasićenja vodene pare. Iako je područje mjerenja vlažnosti relativno staro, značajan rast doživjelo je tek zadnjih nekoliko desetljeća, pretežno zbog potreba industrije te danas ima velik značaj u visokotehnološkim procesima. Utjecaj vodene pare u zraku na široku paletu fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa čini mjerenje vlažnosti naročito važnim. Dinamički raspon količina vodene pare u zraku, koji je od interesa u industriji, vrlo je širok i iznosi 9 do 10 redova veličine. Procesni plinovi visoke čistoće, koji su npr. potrebni kod proizvodnje poluvodičkih elemenata, sadrže vrlo male količine vlage s volumnim udjelima od nekoliko milijarditih dijelova (ppb) [2]. S druge pak strane, u energetici je uobičajena proizvodnja gotovo čiste vodene pare, visokog tlaka. S obzirom na poteškoće prisutne prilikom mjerenja vlažnosti, nesigurnosti mjerenja relativno su visoke (npr. 2% do 5% pri mjerenju relativne vlažnosti u normalnim atmosferskim uvjetima).

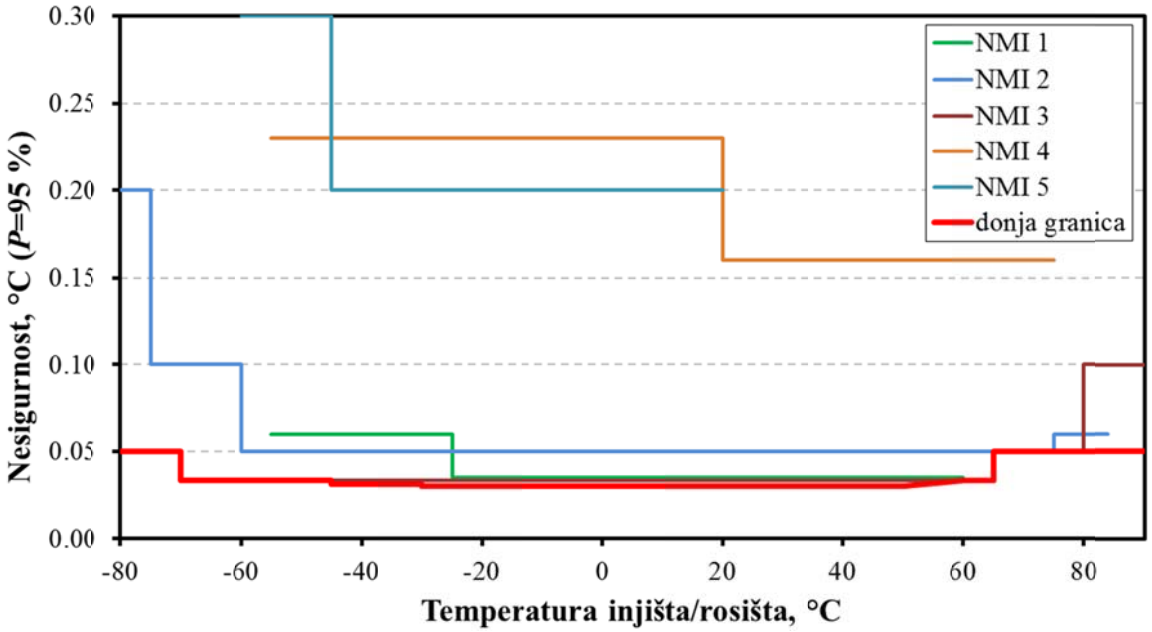
Količinu vodene pare u plinovima moguće je izraziti kao apsolutnu vlažnost, relativnu vlažnost, injište/rosište, masenu i volumnu koncentraciju vodene pare, ali i na druge načine. Svaku od navedenih veličina moguće je izmjeriti neposredno, ali i odrediti posredno na temelju mjerenja ostalih veličina, pri čemu je potrebno poznavati zakonitosti njihove međusobne fizikalne povezanosti. Teorijski, najtočnija mjerenja postižu se pomoću gravimetrijske metode, kojom neposredno mjerimo masenu koncentraciju vodene pare, ali su se zbog nepraktičnosti za ovaj način realizacije odlučili samo malobrojni nacionalni mjeriteljski instituti. Relativnu vlažnost, koju se u praksi najčešće mjeri, moguće je odrediti neposredno primjenom većeg broja mjernih principa, međutim najviša se točnost postiže mjerenjem temperature injišta/rosišta te temperature i tlaka vlažnog plina. Zbog veze s

internacionalnom temperaturnom ljestvicom ITS-90, mjerenja temperature injišta/rosišta moguće je izvršiti s visokom točnošću i u širokom mjernom području.

Za postizanje najviše razine točnosti nekog mjerenja potrebno je osigurati sljedivost mjernog rezultata. To znači da ga je potrebno povezati s nekom referentnom vrijednošću, odn. etalonom čija je mjerna nesigurnost osigurana preko neprekinutog lanca usporedbi [3]. Na vrhu ovog lanca nalazi se primarni etalon, koji mjeri prema definiciji veličine ili je višestrano priznat kao instrument najviše kvalitete, čija je vrijednost usvojena bez referenciranja na druge etalone iste veličine [3]. Na području mjerenja vlažnosti primarni je nivo moguće ostvariti izgradnjom primarnog generatora injišta/rosišta.

Generator injišta/rosišta je uređaj koji proizvodi vlažni plin poznate temperature injišta/rosišta. Glavna namjena generatora je umjeravanje higrometara točke rose, ali i ostalih tipova higrometara. Zbog toga realizirana vrijednost injišta/rosišta treba biti što točnija i sa što manjom nesigurnošću. Pored glavne namjene, generator je moguće upotrijebiti i za istraživanja na širem području mjerenja vlažnosti.

U svijetu su primarni generatori injišta/rosišta izrađeni u nekoliko nacionalnih mjeriteljskih instituta a temelje se na različitim principima rada [4-15]. Mjerno područje koje pokrivaju je vrlo široko i seže od približno -100 °C (što odgovara volumnom udjelu vodene pare od približno 15 ppb) pa do približno 95 °C. Najniže postizive nesigurnosti realiziranog injišta/rosišta ovise o mjernom području a u najboljem slučaju su reda veličine nekoliko stotinki Celzijeva stupnja. Na Slici 1. su prikazane umjerne sposobnosti europskih NMI-a (oznake NMI1 do NMI5), objavljene u međunarodnoj bazi podataka BIPM-a. Zbog preglednosti su prikazane samo sposobnosti nekih od većih NMI-a, kao što su npr. najbolji njemački PTB (oznaka NMI 1), finski MIKES (oznaka NMI 2) i britanski NPL (oznaka NMI 3) te dva tipična NMI-a (NMI 4 i NMI 5). Crvena linija na Slici 1. predstavlja donju granicu umjernih mogućnosti svih europskih laboratorija. Umjerne mogućnosti laboratorija predstavljaju najmanje mjerne nesigurnosti s kojima pojedini laboratorij može umjeriti najbolji realno dostupan higrometar točke rose, a koje obično stoje na raspolaganju naručitelju umjeravanja. Iz dijagrama na Slici 1. možemo vidjeti da nesigurnosti generirane temperature injišta/rosišta, u najboljem slučaju nisu niže od 30 mK.



Slika 1. Tipične umjerne sposobnosti pojedinih europskih NMI-a (oznake NMI1 do NMI5); crvena linija predstavlja donju granicu najboljih mjernih sposobnosti svih Europskih NMI-a, objavljenih u međunarodnoj bazi podataka BIPM-a do 2015. godine.

Namjena doktorske disertacije je predstaviti realizaciju injišta/rosišta s kojom bi se u ograničenom području od -70 °C do 5 °C dosegla spomenuta donja granica mjernih nesigurnosti.

1.1 Postojeće linije u LPM-u i motivacija rada

Zbog velikog utjecaja na troškove poslovanja, kvalitetu proizvoda, sigurnost i zdravlje, neprekidno se povećavaju zahtjevi za što većom točnošću mjerenja vlažnosti zraka. Osim u proizvodnim procesima, precizno mjerenje vlažnosti zraka sve više dobiva na važnosti i u laboratorijima na institutima poput Državnog hidrometeorološkog zavoda, Medicinskog instituta, Instituta Ruđer Bošković i drugih. Kao odgovor na sve veću potražnju za sljedivim umjeravanjima mjerila vlažnosti zraka u Republici Hrvatskoj, u LPM-u u proteklih je dvadeset godina razvijeno nekoliko etalonskih linija. Prva linija za umjeravanje higrometara dovršena je 1997. godine [16]. Linija se temeljila na dvotemperaturnom (2-T) recirkulacijskom saturatoru a pokrivala je područje rosišta od 5 °C do 60 °C. Uz ispitivanje higrometara točke rose, ovom su se linijom također mogli ispitivati i higrometri relativne vlažnosti pri čemu je ispitna komora imala dovoljan volumena i za umjeravanje instrumenata s pisačem, bez odvojivog osjetnika. Dvije godine kasnije dovršen je novi saturator, koji je radio na principu jednog tlaka i dvije temperature [17, 18]. Novi je saturator pokrivao

područje injišta/rosišta zraka od -15 °C do 60 °C te je imao veću stabilnost, bolji odziv na promjenu željene temperature i manju ukupnu mjernu nesigurnost u odnosu na prethodnika. Saturator je bio namijenjen za rad s recirkulacijom no konstrukcija je dopuštala i korištenje s jednim prolazom zraka. U kombinaciji s ispitnom komorom, u kojoj se zasićeni zrak mogao grijati do temperature 90 °C, saturator je pri sobnoj temperaturi mogao ostvariti relativne vlažnosti od 7% do 90%, dok je pri temperaturi 90 °C područje ostvarivih relativnih vlažnosti bilo između 5% i 28%. Regulacija temperature komore vršila se pomoću termometrijske kupke, unutar koje je komora bila smještena. Zbog manjeg radnog volumena, u ovoj komori mogli su se ispitivati jedino higrometri relativne vlažnosti s osjetnicima odvojenim od pokazne jedinice. Linija temeljena na ovom saturatoru korištena je i u prvoj ključnoj međulaboratorijskoj usporedbi, organiziranoj u okviru Europskog saveza nacionalnih mjeriteljskih instituta (eng. European Association of National Metrology Institutes, EURAMET). Standardna nesigurnost realizacije LPM-a u usporedbi iznosila je oko 100 mK kod injišta -10 °C i oko 50 mK kod rosišta 20 °C.

Na osnovi izvedenih zaključaka o nedostacima postojeće linije u LPM-u te dostupnih informacija o sustavima koji se upotrebljavaju u ostalim svjetskim nacionalnim mjeriteljskim institutima, pristupilo se istraživanju novih postupaka u prijenosu sljedivosti mjerila vlažnosti u Republici Hrvatskoj te konstrukciji novog etalonskog sustava za realizaciju ljestvice injišta/rosišta zraka. Novom linijom postiglo se proširenje na predmetnom području uz istovremeno smanjenje ukupne nesigurnosti realizacije na nivo ravnopravan ostalim svjetskim nacionalnim etalonima. Također je omogućeno uključivanje Republike Hrvatske u europske i svjetske mjeriteljske usporedbe na predmetnom području mjerenja. Sudjelovanjem u usporedbama potvrdit će se mjeriteljska sposobnost Laboratorija - CMC i ostvariti njegova registracija u bazi podataka BIPM-a, KCDB. Mogućnost generiranja zraka poznatog injišta/rosišta ključna je i za proizvodnju zraka poznate relativne vlažnosti, pa će novi generator omogućiti i znatno poboljšanje postojećeg sustava za umjeravanje mjerila relativne vlažnosti zraka. Uz znanstveno, novi linija ima i ekonomsko značenje za zemlju, budući da za precizno umjeravanje higrometara više nije potrebno putovati u inozemstvo.

1.2 Cilj i hipoteza rada

Cilj predložene disertacije je eksperimentalno realizirati ljestvicu temperatura injišta/rosišta zraka u rasponu od -70 °C do 5 °C te potvrditi uspješnost realizacije kroz međunarodnu usporedbu s jednim od vodećih nacionalnih etalona vlažnosti u Europi.

Hipoteza rada je da je s novim saturatorom, koji radi na principu jedne temperature s jednim prolazom, razvijenim eksperimentalnim postupcima, postojećom etalonskom opremom za mjerenje temperature, postojećom termometrijskom kupkom i razvijenom podrškom za prikupljanje podataka mjerenja moguće razviti jedinstven primarni etalonski sustav za generiranje zraka poznatog injišta/rosišta, pri čemu je proširena nesigurnost realizacije manja od ±100 mK (na razini pouzdanosti 95%).

1.3 Organizacija istraživanja

Provedena istraživanja imaju teorijski i eksperimentalni karakter. Teorijski dio se sastojao od definiranja eksperimentalne metode za realizaciju ljestvice injišta/rosišta zraka, izrade matematičkog modela umjeravanja etalonskih higrometara točke rose te identifikacije i izračuna sastavnica mjerne nesigurnosti realizacije i umjeravanja. Eksperimentalni dio sastojao se od odabira komponenti sustava, sastavljanja i karakterizacije etalonske linije za generiranje zraka poznatog injišta/rosišta te sastavljanja sustava za pripremu zraka kojim se napaja saturator.

Istraživanje se odvijalo u nekoliko faza.

Prva faza uključila je projektiranje i izradu niskotemperaturnog saturatora, koji predstavlja jednu od ključnih komponenata sustava te temeljito ispitivanje njegovih performansi. Saturator je razvijen u sklopu suradnje MIKES-a i LPM-a. Neposredno nakon izrade, saturator je podvrgnut temeljitom ispitivanju u MIKES-u, kako bi se utvrdilo njegovo odstupanje u odnosu na teorijski idealan saturator. Rezultati ispitivanja poslužili su kao temelj za procjenu primjenjivosti saturatora za izgradnju novog primarnog generatora vlažnosti. U ovoj fazi također su odabrani i kupljeni ostali instrumenti i oprema potrebna za sastavljanje novog generatora (termometrijska kupka, dio opreme za mjerenje i regulaciju temperature, rotametri, sve komponente sustava za pripremu zraka prije ulaska u saturator i sl.). Po isporuci u LPM, dodatno su ispitane karakteristike kupljene opreme, kako bi se potvrdila njihova podudarnost s karakteristikama navedenim u tehničkim podacima, odnosno ispitnim izvješćima. Projektiran je i izrađen sustav za pripremu zraka kojim se napaja saturator.

Izrađeni su računalni programi za prikupljanje relevantnih mjerenih veličina. Nakon što je u MIKES-u utvrđeno da je generator prikladan za realizaciju injišta/rosišta zraka na primarnom nivou, izvršen je njegov transporti u LPM. Na generatoru su zatim izvedeni dodatni konstrukcijski zahvati kako bi ga se prilagodilo za smještanje na željenu poziciju unutar radnog volumena predviđene termometrijske kupke. Zbog razlika u opremi i medijima korištenim prilikom ispitivanja generatora u MIKESU i opremi predviđenoj u LPM-u, izvršeno je novo ispitivanje karakteristika saturatora. Rezultati novih ispitivanja u LPM-u pokazali su da razlike u uvjetima ispitivanja i razlike u korištenoj opremi nisu utjecale na učinkovitost saturatora.

U drugoj fazi pristupilo se provedbi mjerenja s ciljem karakterizacije opreme i prikupljanja podataka koji su neophodni za sastavljanje budžeta mjerne nesigurnosti, odnosno izračun svih potrebnih sastavnica (npr. određivanje temperaturne nehomogenosti i nestabilnosti korištene termometrijske kupke, određivanje nestabilnosti tlaka zasićivanja i slično). Na temelju dobivenih spoznaja o utjecajnim veličinama i njihovoj međusobnoj povezanosti definiran je matematički model realizacije i procjene pripadne mjerne nesigurnosti. Osim za izradu budžeta, saznanja dobivena u ovoj fazi korištena su za ocjenu prikladnosti komponenata mjerne linije s obzirom na željenu ukupnu mjernu nesigurnost sustava. U ovoj fazi definirana je i eksperimentalna metoda s postupcima za realizaciju ljestvice injišta/rosišta zraka, te su izrađene pripadne radne upute [19].

U trećoj fazi pristupilo se međunarodnoj bilateralnoj usporedbi s MIKES-om, kojom se potvrdila nesigurnost etalonskog sustava. Rezultati dobiveni usporedbom koristili su se kao dokaz mjernih mogućnosti LPM-a te su predstavljali podlogu za objavljivanje odgovarajuće CMC vrijednosti u CIPM MRA KCDB bazi podataka a također i prilikom proširenja područja akreditacije laboratorija od strane Njemačke akreditacijske službe (njem. Die Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH, DAkkS) te kasnije i Hrvatske akreditacijske agencije (HAA). S obzirom da je MIKES sudjelovao u ključnoj EURAMET usporedbi T-K.6, rezultati bilateralne usporedbe iskorišteni su i kao veza hrvatskog etalona na međunarodni etalon vlažnosti.

1.4 Znanstveni doprinos

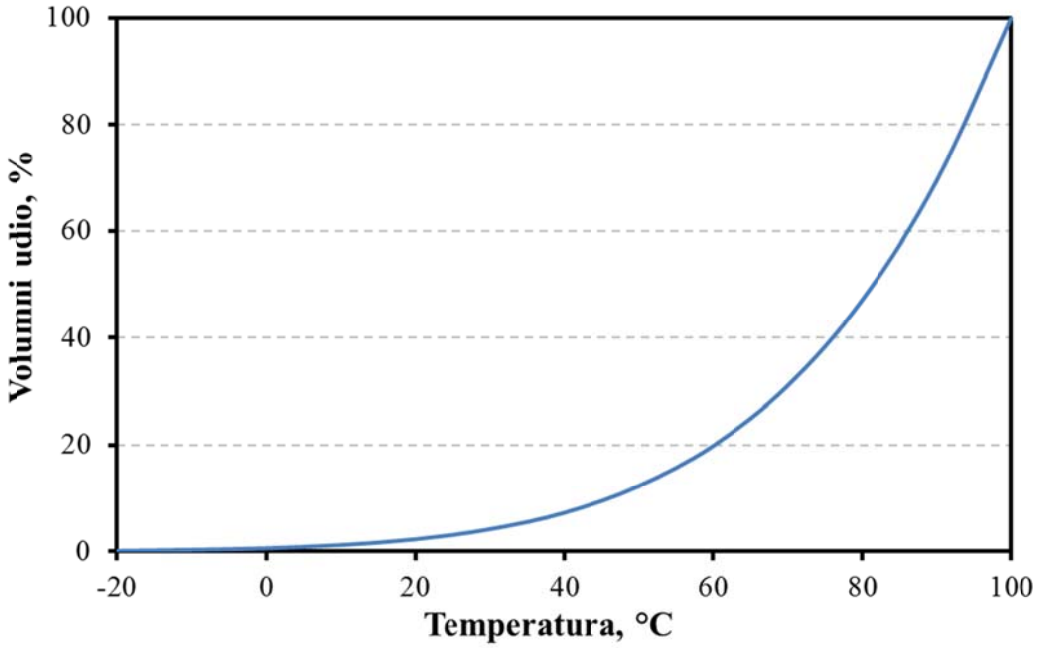
Predmetnim istraživanjem ostvareni su sljedeći znanstveni doprinosi:

- novi etalonski sustav za realizaciju ljestvice injišta/rosišta zraka u temperaturnom području od -70 °C do 5 °C, temeljen na dvostupanjskoj saturaciji s inicijalnim ovlaživanjem ulaznog zraka,
- neovisnom realizacijom ljestvice injišta/rosišta zraka postavljen je novi vrh piramide sljedivosti u Republici Hrvatskoj te je osigurana mogućnost ravnopravnog uključivanja u međulaboratorijske usporedbe nacionalnih etalona u okviru europskih i svjetskih mjeriteljskih organizacija,
- definirane su nove eksperimentalne metode za umjeravanje etalonskih higrometara točke rose u kojima se korištenjem novog generatora u kombinaciji s etalonskim higrometrom točke rose postiže viša razina pouzdanosti dobivenih rezultata realizacije,
- definirani su novi matematički modeli primarne realizacije injišta/rosišta zraka i izračuna pripadne mjerne nesigurnosti realizacije koje su u potpunosti prilagođene novom sustavu
- razvijena je nova programska podrška za upravljanje etalonskim sustavom te za prikupljanje relevantnih mjerenih veličina.

2. OSNOVE MJERENJA VLAŽNOSTI

2.1 Vodena para u smjesi plinova

Općenito se sadržaj vode može mjeriti u krutinama (npr. papir, beton, tablete, …), u kapljevinama (npr. u nafti) i u plinovima. Ovo istraživanje je usmjereno na mjerenje vodene pare u plinovima, što predstavlja najrašireniju vrstu mjerenja. Pritom preostali plin u smjesi (ili više njih) nazivamo plinom nosiocem ili suhim plinom. Primjeri plinova nosioca, u kojima se obično zahtijeva što niži sadržaj vodene pare, su različiti procesni plinovi, kao npr. dušik, argon, kisik, sumporheksafluorid i drugi. Čist i suh atmosferski zrak, tj. zrak bez vodene pare, koji je najčešći plin nosioc, predstavlja smjesu plinova u kojoj najveći udio imaju dušik (N_2) i kisik (O_2). U odnosu na ostale sudioničke plinove, količina vodene pare u zraku može se mijenjati u širokim granicama, pri čemu njen volumni udio u odnosu na ostale plinove može biti vrlo nizak, poput 0.000002%, no može sezati i do 5%. Najniže vrijednosti zabilježene su na Antarktici te u višim slojevima atmosfere dok su najviše količine vodene pare bile zabilježene u suptropskim i ekvatorijalnim područjima. Na srednjim zemljopisnim širinama udio vodene pare se na godišnjoj razini kreće tipično oko 1%. Najveći mogući sadržaj vodene pare u zraku (a i u bilo kojem drugom plinu) pri atmosferskom tlaku znatno ovisi o temperaturi (Slika 2).



Slika 2. Najveći mogući sadržaj vodene pare u zraku u ovisnosti o temperaturi, pri atmosferskom tlaku.

Količinu vodene pare moguće je izraziti pomoću većeg broja različitih veličina od kojih su neke općenito bolje poznate zbog češće upotrebe. Gledano na fizikalnu pozadinu, a time i na princip mjerenja kojim ih utvrđujemo, veličine se međusobno znatno razlikuju, a općenito mogu biti izražene na apsolutan ili relativan način.

Pri apsolutnom načinu količinu vlage izražavamo u obliku omjera u odnosu na vlažan plin, npr. masenog udjela, volumnog udjela, temperature injišta/rosišta i slično. Kod relativnog načina izražavamo količinu vlage prisutne u plinu u odnosu na maksimalno moguću količinu na promatranoj temperaturi. Podjela u apsolutnom i relativnom smislu je opravdana pošto je najveća količina pare jako ovisna o temperaturi (Slika 2.). Pored toga, odzivi brojnih prirodnih i industrijskih procesa na promjenu vlažnosti znatno će se razlikovati ovisno o načinu njenog izražavanja (relativnom ili apsolutnom).

2.1.1 Apsolutni načini izražavanja vlažnosti

Maseni omjer

$$W = \frac{m_{\mathrm{W}}}{m_{\mathrm{SP}}} \tag{1}$$

gdje je:

W - vlažnost plina, $\mathrm{kg/kg}$ ili $\mathrm{g/kg}$

m_{W} - masa vodene pare, kg

m_{SP} - masa suhog plina, kg

$m_{\mathrm{VP}} = m_{\mathrm{SP}} + m_{\mathrm{W}}$ - masa vlažnog plina, kg (2)

Budući da je maseni omjer bezdimenzijska veličina, vlažnost se može izraziti u postocima, kao i u ppm ili ppb u slučaju vrlo suhih plinova. Gledano iz teorijskog mjeriteljskog stajališta, kod određivanja masenog omjera moguće je postići vrlo visoke točnosti, što se izvodi mjerenjem mase pomoću gravimetra.

Maseni udio (specifična vlažnost)

$$q = \frac{m_{\mathrm{W}}}{m_{\mathrm{VP}}} = \frac{m_{\mathrm{W}}}{m_{\mathrm{SP}} + m_{\mathrm{W}}} \tag{3}$$

gdje je:

q - specifična vlažnost plina, $\mathrm{kg/kg}$ ili $\mathrm{g/kg}$

Apsolutna vlažnost

$$q_{\mathrm{V}} = \frac{m_{\mathrm{W}}}{V_{\mathrm{VP}}} \tag{4}$$

gdje je:

q_{V} - apsolutna vlažnost plina, $\mathrm{kg/m^3}$

V_{VP} - Volumen vlažnog plina, $\mathrm{m^3}$

Volumni udio

$$X_{\mathrm{V}} = \frac{V_{\mathrm{W}}}{V_{\mathrm{VP}}} \tag{5}$$

X_{V} -volumni udio pare u vlažnom plinu, $\mathrm{m^3/m^3}$

V_{VP} -volumen vlažnog plina, $\mathrm{m^3}$

Molni udio

$$X_{\mathrm{n}} = \frac{n_{\mathrm{W}}}{\sum_i n_i} \tag{6}$$

n_{W} - količina vodene pare u vlažnom plinu, mol

n_i - količina pojedinog sudionika u vlažnom plinu, mol

2.1.2 Parcijalni tlak vodene pare u smjesi plinova

Prema Daltonovom zakonu, ukupan tlak smjese plinova (P) jednak je zbroju parcijalnih tlakova pojedinih sudioničkih plinova koji čine smjesu:

$$P = \sum_i P_i \tag{7}$$

Parcijalni tlak pojedinog plina u smjesi (P_i) predstavlja pritom onaj tlak koji bi taj plin imao kada bi pri istoj temperaturi sam zauzimao obujam koji zauzima smjesa. Daltonov zakon vrijedi za smjesu idealnih plinova, kod kojih su pojedine molekule toliko udaljene da međusobno ne reagiraju. Budući da je parcijalni tlak vodene pare razmjeran količini vode u smjesi plinova, mjerenje vlažnosti se svodi na mjerenje parcijalnog tlaka vodene pare u smjesi plinova.

Parcijalni tlak vodene pare nastaje kao posljedica izmjene (ishlapljivanja/sublimacije i kondenzacije/desublimacije) molekula vode između kapljevite/krute i plinske faze. Kada se

pri određenoj temperaturi količine ishlapljene/sublimirane i kondenzirane/desublimirane vodene pare međusobno izjednače, govorimo o ravnotežnom tlaku zasićenja vodene pare. Ovaj tlak ovisi o temperaturi, agregatnom stanju vode u kontaktu s vodenom parom te o obliku površine na kojoj se događa izmjena molekula. U slučaju da se radi o ravnoj površini, riječ je o tlaku zasićenja vodene pare. Ovisnost tlaka zasićenja o temperaturi opisuje Clausius-Clapeyronova jednadžba, čija je točnost zadovoljavajuća u temperaturnom području od 0 °C do 50 °C. S napretkom na području mjerenja temperature uslijedila su nova istraživanja kojima su utvrđene točnije jednadžbe za izračun tlaka zasićenja vodene pare [3, 20-26]. Za mjerenja vlažnosti na najvišoj razini točnosti trenutno se najčešće koriste Sonntagova [24] i Hardyjeva [25] jednadžba. Obje jednadžbe su izvedene iz Wexlerovih jednadžbi, koje su se temeljile na temperaturnoj ljestvici ITS-68 te su korigirane za temperaturnu ljestvicu ITS-90. U predmetnom istraživanju korištena je Sonntagova jednadžba:

$$\ln\left(e_{\mathrm{L/W}}\right) = \sum_{i=0}^{3} a_i \cdot \left(T\right)^{i-1} + a_{\ln} \cdot \ln\left(T\right) \tag{8}$$

gdje je:

e_{zas} - tlak zasićenja vodene pare, Pa

T - temperatura, K

a_i - koeficijenti

Tlak zasićenja razlikuje se za ravnotežna stanja nad površinom vode i leda pa postoje i dvije grupe koeficijenata a_i:

Tablica 1. Koeficijenti Sonntagove jednadžbe (8) za tlak zasićenja vodene pare (Jedinice uz koeficijente nisu navedene zbog kompleksnosti.)

Koeficijent	Iznad vode	Iznad leda
a_0	$-6.0969385 \cdot 10^{3}$	$-6.0245282 \cdot 10^{3}$
a_1	21.2409642	29.32707
a_2	$-2.711193 \cdot 10^{-2}$	$1.0613868 \cdot 10^{-2}$
a_3	$1.673952 \cdot 10^{-5}$	$-1.3198825 \cdot 10^{-5}$
$a_{\ln}$	2.433502	$-4.9382577 \cdot 10^{-1}$

Kada se u sustav u kojem vlada ravnoteža između vodene pare i vode u kapljevitom ili krutom stanju uvede inertni plin, dolazi do blagog povećanja tlaka zasićenja vodene pare. Ovo je povećanje u najvećoj mjeri posljedica učinka međumolekularnih sila između različitih vrsta molekula te u manjoj mjeri utjecaja tlaka (Poytingov efekt) i utjecaja topivosti plinova na svojstva kondenzirane faze (Raoultov zakon) [27]. Iz ovog razloga tlak zasićenja vodene pare

osim o temperaturi, također ovisi i o tlaku te o vrsti sudioničkih plinova. Povišenje tlaka zasićenja vodene pare iznosi u zraku sobne temperature i normalnog tlaka gotovo 0.5%. Vrijednosti tlaka zasićenja dobivenih jednadžbom (8), moraju se stoga dopuniti korekcijskim faktorom f, koji je općenito funkcija apsolutnog tlaka P i temperature injišta/rosišta $T_{\mathrm{inj/ros}}$. Korigirani parcijalni tlak vodene pare u zraku se računa pomoću jednadžbe:

$$e'_{\mathrm{L/w}} = f\left(P, T_{\mathrm{inj/ros}}\right) \cdot e_{\mathrm{L/w}}\left(T_{\mathrm{inj/ros}}\right) \tag{9}$$

Kod mjerenja visoke točnosti, za izračunavanje korekcijskog faktora f najčešće se upotrebljava Greenspanova jednadžba [28]:

$$f\left(P, T_{\mathrm{inj/ros}}\right) = \exp\left[\alpha\left(T_{\mathrm{inj/ros}}\right) \cdot \left(1 - \frac{e_{\mathrm{L/w}}\left(T_{\mathrm{inj/ros}}\right)}{P}\right) + \beta\left(T_{\mathrm{inj/ros}}\right) \cdot \left(\frac{P}{e_{\mathrm{L/w}}\left(T_{\mathrm{inj/ros}}\right)} - 1\right)\right] \tag{10}$$

$$\alpha\left(T_{\mathrm{inj/ros}}\right) = \sum_{i=0}^{3} A_i \cdot \left(T_{\mathrm{inj/ros}} + 273.15\right)^i \tag{11}$$

$$\beta\left(T_{\mathrm{inj/ros}}\right) = \exp\left[\sum_{i=0}^{3} B_i \cdot \left(T_{\mathrm{inj/ros}} + 273.15\right)^i\right] \tag{12}$$

Tablica 2. Koeficijenti Greenspanove jednadžbe (10) za faktor povećanja tlaka zasićenja vodene pare u prisutnosti sudioničkih plinova. (Jedinice uz koeficijente nisu navedene zbog kompleksnosti.)

	Ispod temperature trojne točke vode		Iznad temperature trojne točke vode	
i	A_i	B_i	A_i	B_i
0	$3.64449 \cdot 10^{-4}$	-10.7271	$3.53624 \cdot 10^{-4}$	-10.7588
1	$2.93631 \cdot 10^{-5}$	$7.61989 \cdot 10^{-2}$	$2.93228 \cdot 10^{-5}$	$6.32529 \cdot 10^{-2}$
2	$4.88635 \cdot 10^{-7}$	$-1.74771 \cdot 10^{-4}$	$2.61474 \cdot 10^{-7}$	$-2.53591 \cdot 10^{-4}$
3	$4.36543 \cdot 10^{-9}$	$2.46721 \cdot 10^{-6}$	$8.57538 \cdot 10^{-9}$	$6.33784 \cdot 10^{-7}$

Budući da su jednadžbe za tlak zasićenja i korekcijski faktor empirijske, ocijenjena je njihova nesigurnost, koja se također odražava i na nesigurnost mjerenja [29]. Proširena nesigurnost (na razini pouzdanosti 95%), vezana uz jednadžbu (9) iznosi [30]:

- 0.01% vrijednosti za ravnotežno stanje iznad površine vode u području od 0 °C do 100 °C
- 0.6% vrijednosti za ravnotežno stanje iznad pothlađene vode u području od -50 °C do 0 °C
- 1% vrijednosti za ravnotežno stanje iznad površine leda u području od -100 °C do 0 °C

Proširena nesigurnost određena je u skladu s ISO normom [31].

2.1.3 Temperatura injišta/rosišta

Prema [29], ***temperatura rosišta,*** T_{ros} je temperatura pri kojoj se prilikom hlađenja plina pojavi rosa, odn. kondenzacija. To je u stvari temperatura pri kojoj plin postaje zasićen, u ravnoteži s kapljevitom vodom. Pojam temperature rosišta se često koristi i za temperature ispod 0 °C, no budući da se voda pritom može nalaziti u krutom ali i u kapljevitom obliku (pothlađena voda), uvodi se pojam temperature injišta.

Temperatura injišta, T_{inj} je temperatura pri kojoj se prilikom hlađenja plina formira inje, odn. temperatura pri kojoj je zrak zasićen vodenom parom u ravnoteži s ledom. S obzirom na to da ove definicije ne obuhvaćaju mnoštvo utjecajnih parametara, za potrebe najtočnijih mjerenja moraju se proširiti. Precizniji opis nudi definicija prihvaćena od strane Svjetske meteorološke organizacije (WMO), koja je opisana u [27]. Prema ovoj definiciji, termodinamička temperatura rosišta vlažnog zraka pri tlaku P i s masenim omjerom W je ona temperatura kod koje vlažan zrak, zasićen iznad vodene površine pri predmetnom tlaku ima maseni omjer saturacije W_{sat} jednak masenom omjeru W. Pritom temperatura vode mora biti jednaka temperaturi zraka. Iako se u ovoj definiciji kao zasićeni plin spominje zrak, općenito ju je moguće koristiti i za inertne plinove.

2.1.4 Relativni načini izražavanja vlažnosti

Relativna vlažnost je najpoznatija i jedna od najčešće korištenih metoda za izražavanje sadržaja vodene pare u zraku [1]. Pri temperaturi T, relativna vlažnost φ iskazuje se kao omjer parcijalnog tlaka vodene pare P_{H2O} i tlaka zasićenja e_{zas} :

$$\varphi = \frac{P_{H2O}}{e_{zas}} \cdot 100\ \% \tag{13}$$

Podijelimo li tlakove u jednadžbi (13) s apsolutnim tlakom promatranog vlažnog zraka, relativnu vlažnost možemo izraziti i preko molnog udjela vodene pare u vlažnom zraku X_{H2O} i molnog udjela vodene pare u zraku zasićenom iznad ravne površine čiste vode pri istom tlaku i temperaturi $X_{H2O,zas}$:

$$\varphi = \frac{X_{H2O}}{X_{H2O,zas}} \cdot 100\ \% \tag{14}$$

Budući da se gornje dvije jednadžbe odnose na idealan plin, za realne ih je plinove potrebno nadopuniti korekcijskim faktorom f:

$$\varphi = \frac{P'_{\mathrm{H2O}}}{e'_{\mathrm{L/W}}} \cdot 100\ \% \tag{15}$$

Pri temperaturama zraka nižim od 0 °C, definicije se razlikuju s obzirom na način izlučivanja vodene pare, kada relativna vlažnost zraka dosegne 100%. Ovisno o tome je li vodena para kondenzira u obliku kapljevite vode ili desublimira u obliku inja, potrebno je u jednadžbe (13) i (15) uvrstiti odgovarajuće tlakove na temelju izraza (8) i (10). U standardnom obliku definicije za relativnu vlažnost upotrebljava se tlak zasićenja iznad površine leda $e_{\mathrm{L}}\left(T_{\mathrm{inj}}\right)$.

3. LINIJA ZA REALIZACIJU LJESTVICE INJIŠTA/ROSIŠTA ZRAKA

Primarni etaloni su općenito instrumenti određeni definicijom ili široko prihvaćeni kao instrumenti od najveće mjeriteljske kvalitete, čije su vrijednosti prihvaćene bez reference prema nekim drugim etalonima za istu mjernu veličinu.

S teorijskog stajališta, gravimetrijski princip predstavlja najfundamentalniji princip mjerenja vlažnosti pa time postaje i logičan izbor prilikom odabira primarnog etalona ove veličine. Gravimetrijskim se higrometrima direktno određuje omjer mase vodene pare, i mase (ili volumena) suhog zraka. Iako se radi o fundamentalnom principu, zbog visoke cijene razvoja i izgradnje te kompleksnih i dugotrajnih procedura mjerenja, svega nekoliko nacionalnih laboratorija posjeduje gravimetrijske higrometre [32-35].

Iz navedenih se razloga u većini nacionalnih mjeriteljskih instituta primarni etaloni vlažnosti ostvaruju generiranjem plina s konstantnom koncentracijom vodene pare [36], pri čemu primarnu vrijednost predstavljaju temperature injišta ili rosišta [37]. Ova metoda temelji se na činjenici da je tlak zasićenja vodene pare funkcija temperature. Realizacija se ostvaruje zasićivanjem plina vodenom parom, pri konstantnoj temperaturi i konstantnom tlaku, a proizvoljno se injište/rosište postiže regulacijom temperature i tlaka plina.

Osnovna namjena generatora je umjeravanje higrometara točke rose, a u kombinaciji s grijanom ispitnom komorom mogu se koristiti i za umjeravanje mjerila relativne vlažnosti. Pritom se nastoji postići što manja nesigurnost realizacije temperature injišta/rosišta generiranog zraka (plina).

3.1 Osnovni principi rada generatora injišta/rosišta

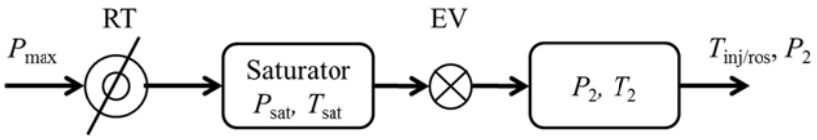
Postoje tri osnovna principa generiranja plina konstantne vlažnosti:

1. princip s dva tlaka (2P),
2. princip s dvije struje (2F),
3. princip s jednom temperaturom i jednim tlakom (1T-1P).

Kako bi se navedene metode mogle iskoristiti za konstrukciju etalona injišta/rosišta, važno je pri konstantnoj temperaturi i tlaku postići što je moguće viši stupanj zasićenja plina vodenom parom te istražiti učinkovitost zasićivanja radi procjene mjerne nesigurnosti etalona [38, 39]. Pretpostavlja se da će se potpuno zasićenje vodenom parom ostvariti direktnim kontaktom vode i plina kroz dulji vremenski period.

3.1.1 Princip rada generatora injišta/rosišta s dva tlaka (2P)

Kod ovog principa zrak se najprije komprimira na najviši upotrebljavani tlak P_{max}, te se preko regulatora tlaka (RT) reducira na željeni tlak zasićivanja P_{sat} i uvodi u saturator(Slika 3.). U saturatoru se zrak potpuno zasićuje vodenom parom pri tlaku P_{sat} i temperaturi T_{sat}, nakon čega se preko ekspanzijskog ventila (EV) uvodi u prostor pod tlakom P_2. U idealnom slučaju ovaj se prostor također nalazi na temperaturi saturatora T_{sat}, no kako prolaskom kroz ekspanzijski ventil dolazi do pada temperature vlažnog plina, u matematičkom je modelu zbog općenitosti potrebno pretpostaviti da su ove dvije temperature različite.



Slika 3. Princip rada generatora injišta/rosišta s dva tlaka (2P).

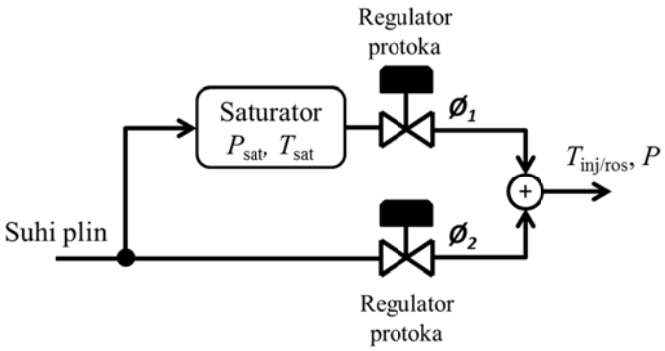
Temperatura injišta/rosišta generiranog zraka određuje se pomoću sljedećeg izraza:

$$f\left(P_2, T_{\text{inj/ros}}\right) \cdot e_{\text{L/w}}\left(T_{\text{inj/ros}}\right) = \frac{P_2}{P_{\text{sat}}} \cdot f\left(P_{\text{sat}}, T_{\text{sat}}\right) \cdot e_{\text{L/w}}\left(T_{\text{sat}}\right) \;\Rightarrow\; T_{\text{inj/ros}} \tag{16}$$

Prednost ovog principa jest brz odziv kod promjene željene temperature injišta/rosišta pa su ovakvi sustavi pogodni za rutinska umjeravanja higrometara točke rose. Glavni nedostatak principa je nešto veća nesigurnost realizacije, koja je teorijski ograničena nesigurnošću jednadžbi za tlak zasićenja *e* i korekcijski faktor *f*.

3.1.2 Princip rada generatora injišta/rosišta s dvije struje (2F)

Osnovna ideja generiranja vlažnosti na principu dvije struje je miješanje suhog i vlažnog zraka (plina) iste temperature, u omjeru potrebnom za postizanje željene temperature injišta rosišta (Slika 4.).



Slika 4. Princip rada generatora injišta/rosišta s dvije struje (2F).

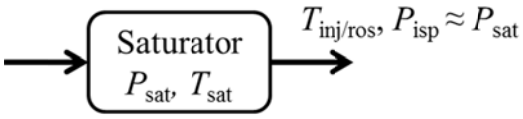
Temperatura injišta/rosišta generiranog zraka određuje se pomoću sljedećeg izraza:

$$f\left(P,T_{\text{inj/ros}}\right)\cdot e_{\text{L/w}}\left(T_{\text{inj/ros}}\right)=\frac{\Phi_1}{\Phi_1+\Phi_2}f\left(P_{\text{sat}},T_{\text{sat}}\right)\cdot e_{\text{L/w}}\left(T_{\text{sat}}\right)\;\Rightarrow\;T_{\text{inj/ros}} \tag{17}$$

Prednosti ovog principa su brz odziv i jednostavnost izvedbe, dok nedostatke predstavljaju veća nesigurnost realizacije kao i potreba za umjeravanjem mjerila protoka.

3.1.3 Princip rada generatora injišta/rosišta s jednom temperaturom i jednim tlakom (1T-1P)

Kod ovog principa, zrak prolazi kroz saturator poznate temperature T_{sat}, pri čemu se potpuno zasiti. Zrak se zatim odvodi do umjeravanog mjerila pri čemu mu tlak P_{sat} ostaje konstantan (Slika 5.).



Slika 5. Princip rada generatora injišta/rosišta s jednom temperaturom i jednim tlakom (1T-1P).

U ovom se slučaju pretpostavlja da je temperatura injišta/rosišta generiranog zraka jednaka temperaturi saturatora:

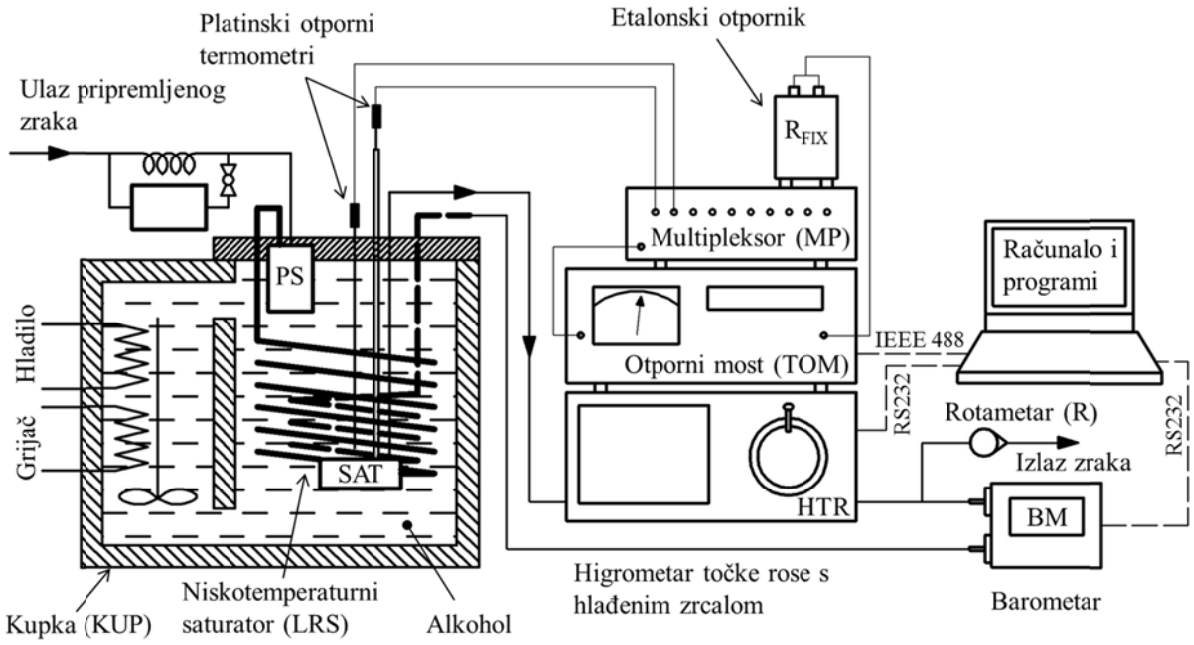
$$f\left(P,T_{\text{inj/ros}}\right)\cdot e_{\text{L/w}}\left(T_{\text{inj/ros}}\right)=\frac{\Phi_1}{\Phi_1+\Phi_2}f\left(P_{\text{sat}},T_{\text{sat}}\right)\cdot e_{\text{L/w}}\left(T_{\text{sat}}\right)\;\Rightarrow\;T_{\text{inj/ros}} \tag{18}$$

Osnovna prednost generatora koji rade na ovom principu jest mala postiziva nesigurnost realizacije, koja nije ograničena nesigurnošću jednadžbi za tlak zasićenja e i korekcijski faktor f. Nedostatak pak leži u sporom odzivu prilikom promjene željenog injišta/rosišta, što ove generatore čini manje praktičnima za rutinska umjeravanja. Postizanje i promjena generiranog injišta/rosišta pritom traje između nekoliko sati i nekoliko dana.

3.2 Osnovni princip rada novog generatora injišta/rosišta (LRS) u LPM-u

Generatori koji rade na opisanim principima konstruirani su u nekoliko nacionalnih laboratorija [4-10, 12, 14] a dosad su najbolje rezultate dali generatori koji rade na principu dva tlaka (2P) i jednog tlaka (1P). S teoretskog stajališta radi se o jednakovrijednim principima, no kako je pad tlaka u (1P) sustavima vrlo mali, nesigurnosti jednadžbi tlaka

zasićenja vodene pare *e* i korekcijskog faktora *f* mogu se zanemariti. Kod sustava koji rade na principu dva tlaka (2P), nesigurnosti ovih jednadžbi mogu postati značajne nakon što se sve ostale nesigurnosti svedu na minimum. Ovaj efekt je naročito izražen u području niskih temperatura injišta [25, 40]. Učinkovitost prilikom zasićivanja zraka jedna od ključnih karakteristika prikazanih tipova generatora. Kod generatora koji rade na principu (1P), učinkovitost zasićivanja moguće je povećati recirkulacijom plina, čime se smanjuju potrebne dimenzije saturatora. Pritom je posebnu pažnju potrebno posvetiti izvedbi recirkulacijske pumpe. Propuštanje pumpe i/ili adsorpcija, odn. desorpcija vodene pare na površinama unutar radnog prostora pumpe može ozbiljno narušiti performanse saturatora, što je naročito izraženo u području realizacije niskih temperatura injišta. Iz navedenih razloga, u posljednje se vrijeme daje prednost (1P) generatorima koji zrak zasićuju u jednom prolazu [41]. Kod ovih se generatora učinkovitost zasićivanja povećava pripremom zraka (plina) prije ulaska u zasićivač. Uzevši u obzir navedene prednosti, princip s jednom temperaturom i jednim tlakom (1T-1P) odabran je kao osnova za izgradnju primarnog generatora injišta/rosišta u LPM-u. Spor odziv ovog generatora postaje pritom prihvatljiv zbog manje nesigurnosti realizacije. Shematski prikaz i fotografije sastavljenog generatora injišta/rosišta zraka (plina) dane su na Slikama 6. i 7.



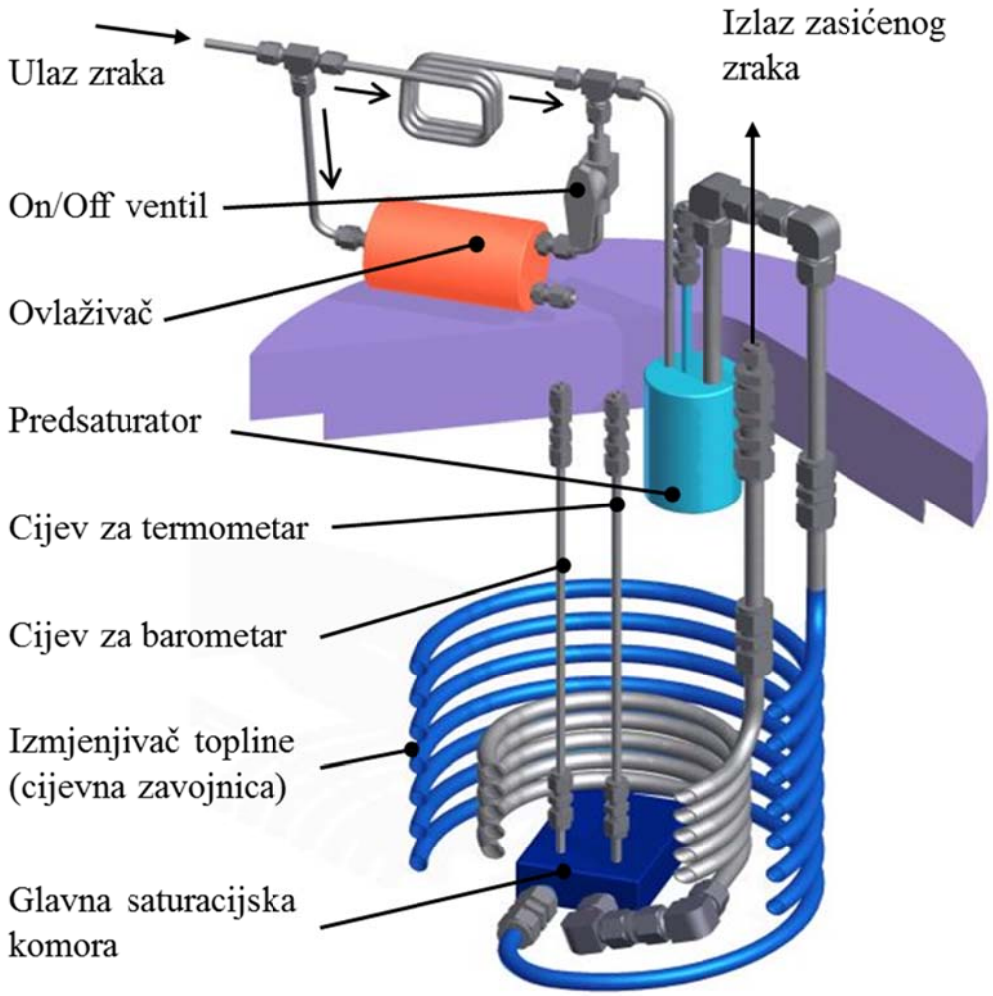
Slika 6. Shematski prikaz primarnog niskotemperaturnog generatora injišta/rosišta zraka (plina).



Slika 7. Fotografije sastavljenog primarnog niskotemperaturnog generatora injišta/rosišta zraka (plina).

3.3 Princip rada i konstrukcija novog saturatora

Saturator, uz opremu za mjerenje temperature, predstavlja osnovni sastavni element generatora injišta/rosišta pa mu je prilikom konstruiranja i izrade potrebno posvetiti veliku pažnju. Model novog niskotemperaturnog saturatora [42] prikazan je na Slici 8.



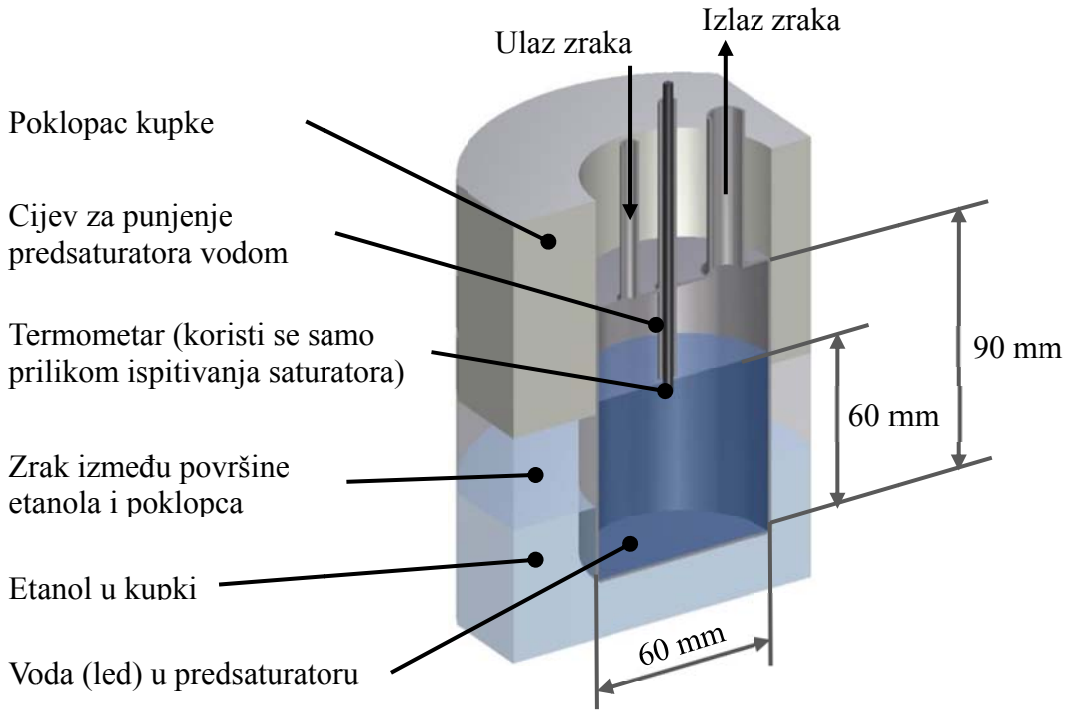
Slika 8. Model novog niskotemperaturnog saturatora.

Za postizanje potpunog zasićenja pri zadanoj temperaturi, zrak se prolaskom kroz inicijalni ovlaživač i predsaturator najprije zasićuje na injište/rosište koje je nešto više od željenog, nakon čega se u cijevnom izmjenjivaču topline i glavnoj saturacijskoj komori postepeno dovodi do zadanog stanja.

Prvi stupanj tretiranja zraka nakon ulaska u saturator sastoji se od inicijalnog ovlaživanja. Inicijalno ovlaživanje je potrebno samo u slučaju kada se saturator koristi blizu gornje granice radnog područja (iznad temperature injišta/rosišta od -15 °C). U tom dijelu područja učinkovitost predsaturatora nije dovoljna za postizanje potrebnog zasićenja dolaznog zraka,

čije temperatura injišta iznosi otprilike -40 °C (poglavlje 3.11). Inicijalno ovlaživanje postiže se dijeljenjem ukupne količine dolaznog zraka na dvije struje. Jedna struja prolazi zatim kroz inicijalni ovlaživač, a druga kroz cijevnu zavojnicu, nakon čega se obje struje miješaju pomoću T spojnice. Duljina cijevne zavojnice odabrana je tako da se kroz nju postiže pad tlaka zraka otprilike jednak padu tlaka kroz inicijalni ovlaživač. Na ovaj se način kroz inicijalni ovlaživač ostvaruje protok od otprilike 50% ukupnog protoka zraka na ulazu u saturator. Inicijalni ovlaživač izveden je u obliku cilindrične posude djelomično ispunjene vodom. Ovlaživač se nalazi na sobnoj temperaturi, a postavljen je u horizontalnom položaju iznad poklopca kupke. Kada se saturator koristi za realizaciju injišta/rosišta nižih od -15 °C, inicijalni ovlaživač je moguće isključiti pomoću kuglastog ventila. Tada se ukupna količina zraka koji ulazi u saturator vodi direktno u predsaturator.

Nakon ovlaživanja (ako je ono potrebno), zrak ulazi u predsaturator gdje se suši (ili ovlažuje, ovisno o željenoj temperaturi realizacije) na injište/rosište blago više od temperature saturatora. Predsaturator je izveden u obliku cilindrične posude kojoj je donji dio (otprilike 30% ukupne visine) uronjen u radnu tekućinu kupke. Srednji dio predsaturatora (otprilike 30% ukupne visine) okružen je zrakom koji ispunjava prostor između radne tekućine i poklopca kupke dok je gornji dio smješten u provrtu na poklopcu kupke (Slika 9.).

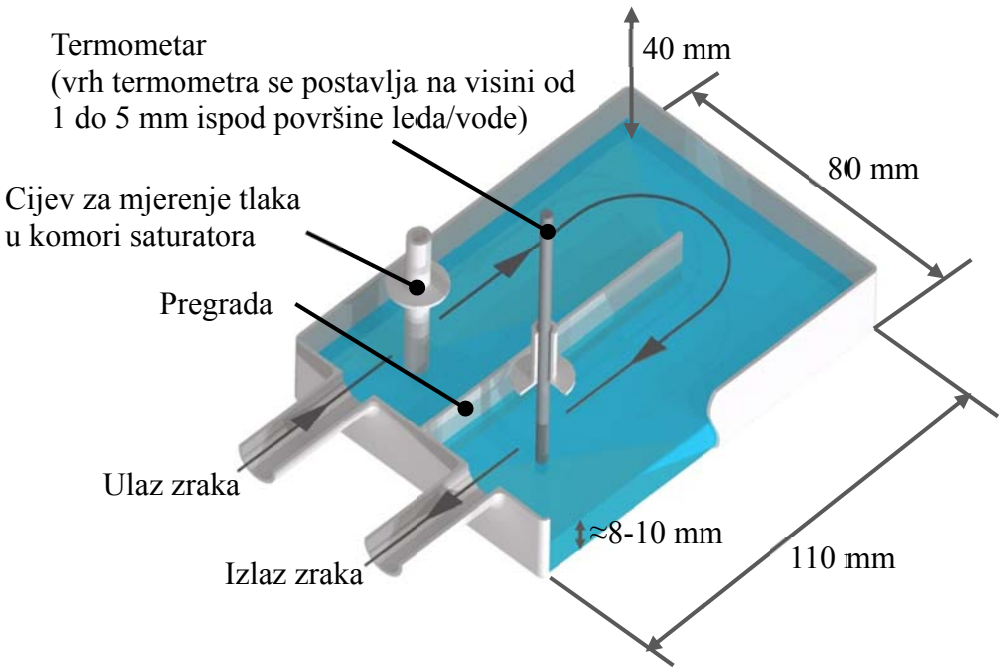


Slika 9. Model predsaturatora.

Gornja stijenka predsaturatora nije toplinski izolirana i nalazi se u direktnom kontaktu sa zrakom u prostoriji. Time je osigurano da temperatura vode/leda unutar radnog volumena predsaturatora bude uvijek viša od temperature glavne saturacijske komore (koja je potpuno uronjena u radnu tekućinu kupke). Voda/led ispunjavaju radni volumen predsaturatora samo djelomično, a željeni nivo se podešava pomoću cijevi za punjenje. Donji kraj ove cijevi fiksiran je na poziciji potrebnog nivoa vode/leda.

Nakon izlaska iz predsaturatora, zrak se vodi do izmjenjivača topline izvedenog u obliku cijevne zavojnice. U izmjenjivaču se zrak hladi, pri čemu na unutarnjoj stijenci zavojnice dolazi do kondenzacije/desublimacije vode pare. Na izlazu iz zavojnice injište/rosište zraka je praktički jednako temperaturi saturatora.

Nakon izlaska iz izmjenjivača, zrak ulazi u glavnu saturacijsku komoru. Komora je izrađena od nehrđajućeg čelika 316L, u obliku jednostavne, horizontalno postavljene, pravokutne posude (Slika 10.). Za vrijeme rada saturatora, dno komore prekriveno je slojem leda (vode) debljine 8 do 10 mm. Zrak struji preko površine leda (vode), čime se osigurava njegovo potpuno zasićivanje. Na sredini radnog prostora komore postavljena je pregrada, kojom se produljuje put zraka, a time i vrijeme kontakta između zraka i slobodne površine leda (vode).



Slika 10.Model glavne saturacijske komore.

Zrak se iz komore odvodi kroz kratak izmjenjivač topline, čime se osigurava da se u slučaju kondenzacije u izlaznoj cijevi ona odvija na temperaturi komore saturatora. Nakon izlaska iz komore temperatura injišta/rosišta zraka pada samo uslijed pada tlaka u cijevima koje vode do instrumenta koji se umjerava.

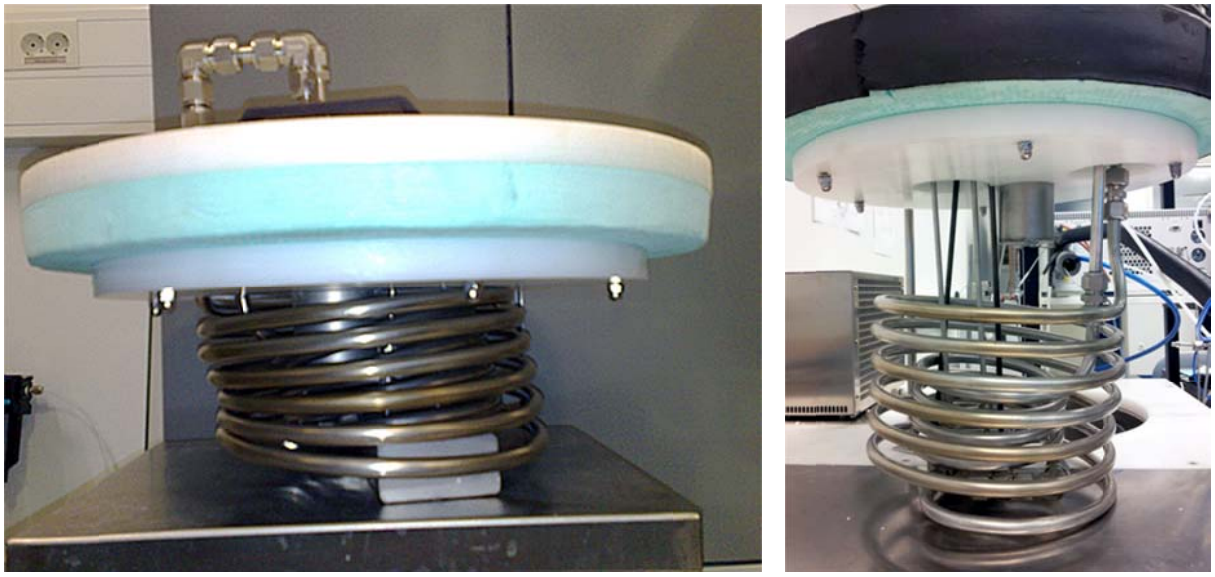
Kako bi se efekti adsorpcije/desorpcije vodene pare na unutarnjim stijenkama saturatora sveli na minimum, cijevi i posude kroz koje struji zrak iznutra su obrađene postupkom elektropoliranja. Jedinu iznimku predstavljaju cijevne zavojnice izmjenjivača, u kojima hrapave površine doprinose intenzitetu izmjene topline.

Mjerenja temperature T_{sat} i tlaka zraka P_{sat} na mjestu realizacije, vrše se kroz dvije vertikalne cijevi koje ulaze u radni prostor glavne saturacijske komore. Jedna cijev omogućava uvođenje platinskog otpornog termometra (PRT) u komoru, a pomoću druge se priključuje barometar. Toplinski kontakt i izmjena molekula vode između zraka u prostoriji laboratorija i komore saturatora sprječava se pomoću teflonske brtve postavljene na mjestu ulaza PRT-a u cijev za mjerenje temperature. PRT je u komoru postavljen na način koji omogućava njegovo jednostavno vađenje, npr. za potrebe umjeravanja. Promjer cijevi za uvođenje termometra u komoru veći je od promjera samog termometra, pa je moguće ostvariti protok zraka iz komore saturatora prema prostoriji laboratorija. Ovime se minimizira provođenje topline kroz tijelo termometra a time i pripadajuća pogreška mjerenja temperature. Za vrijeme korištenja saturatora u donjem dijelu radnog područja, poželjno je osigurati lagano grijanje izlazne cijevi, čime se sprječava pojava naknadne sublimacije (poglavlje 3.4). Temperatura saturatora također se mjeri pomoću dva dodatna etalonska termometara (SPRT1 i SPRT2), koji se na potreban položaj postavljaju kroz otvore na poklopcu kupke. Osjetnici ovih termometara nalaze su u blizini stijenki komore saturatora, s njegove vanjske strane. Referentna temperatura zasićenja izračunava se kao srednja vrijednost očitanja svih triju termometara.

Punjenje saturacijske komore vodom vrši se kroz cijev za barometar. Donji kraj cijevi fiksiran je u položaju koji određuje potrebnu količinu vode u komori. Za punjenje ovlaživača, predsaturatora i komore saturatora koristi se čista deionizirana voda (v. poglavlje 3.12).

Novi saturator je razvijen i izrađen u okviru suradnje između MIKES-a i LPM-a. Razvoj je formalno vođen pod okriljem Europske mjeriteljske organizacije (EURAMET), kao projekt s oznakom P912. Nakon izgradnje, saturator je inicijalno ispitan u MIKES-u (v. poglavlje 4.6), te je potom transportiran u LPM, gdje je implementiran u sustav za realizaciju injišta/rosišta zraka.

Za vrijeme ispitivanja saturatora u MIKES-u, korištena je kupka manjeg radnog volumena od kupke predviđene u LPM-u. S obzirom na razliku u radnim volumenima kupki, nakon transporta LRS-a u LPM, komora saturatora s oba cijevna izmjenjivača topline spuštena je 185 mm dublje u radnu tekućinu kupke (Slika 11.). Promjena položaja saturatora izvedena je povećanjem duljine cijevi koja spaja predsaturator s cijevnim izmjenjivačem topline, izlazne cijevi te cijevi za mjerenje temperature i tlaka u komori saturatora.



Slika 11. Novi niskotemperaturni saturator nakon izgradnje u MIKES-u (lijevo) te nakon modifikacije u LPM-u (desno).

Ispitivanjem novog niskotemperaturnog saturatora najprije u MIKES-u a zatim i u LPM-u, utvrđeno je da je pogodan za upotrebu pri protocima između 1.0 $L \cdot min^{-1}$ i 2.5 $L \cdot min^{-1}$. Iako je saturator namijenjen za zasićivanje zraka, moguće ga je koristiti i za zasićivanje drugih plinova. U ovom istraživanju kao radni plin korišten je zrak.

3.4 Regulacija temperature izlazne cijevi saturatora

Nakon izlaska iz saturacijske komore generirani se zrak odvodi do umjeravanih uređaja, pri čemu jedan dio cijevi prolazi kroz radni medij kupke. Nađe li se pritom segment izlazne cijevi u zoni u kojoj je temperatura niža od temperature saturacije, postoji opasnost da se iz zraka izluči dio vodene pare, čime mu se snižava i temperatura injišta/rosišta. Kako bi se spriječila ova pojava, oko dijela izlazne cijevi saturatora (izvan kupke) omotan je električni grijač. Odabran je grijaći kabel tvrtke ELPOS, tip GSC (2 Ω/m), duljine 3 m (Slika 12.) Regulacija temperature grijaćeg kabela vrši se pomoću elektroničkog regulatora sastavljenog u LPM-u (Slika 13.). Osnovne komponente elektroničkog termostata čine: elektronički termostat, beskontaktni „solid state“ relej i platinski otporni termometar. Tehničke karakteristike navedenih komponenata dane su u Tablici 3.



Slika 12.Grijaći kabel na izlaznoj cijevi LRS-a, ilustracija desno iz [43].



Slika 13.Regulator temperature grijača izlazne cijevi LRS-a.

Tablica 3. Specifikacije proizvođača za osnovne sastavne komponente regulatora temperature izlazne cijevi LRS-a.

Elektronički termostat: Technical Heaters, model TH900	
Deklarirana točnost (za PT100 osjetnik)	± 0.3% očitane vrijednosti + 1 znamenka ili ± 0.8 °C (uzima se veća vrijednost)
Rezolucija	0.1 °C
Metoda regulacije	PID
Brzina očitavanja	0.5 s
Beskontaktni relej (Solid state relej): Carlo Gavazzi, model RM1A23D50	
Nazivni napon	230 V
Maksimalna struja	50 A
Termometar: Wika, model TR40	
Osjetnik	PT100
Radno područje	-50 °C do 500 °C
Klasa točnosti	A (-30 °C do 300 °C), B (< -30 °C i > 300 °C)
Dimenzije	Promjer: 3 mm, Duljina 75 mm
Način spajanja	Četverožilno

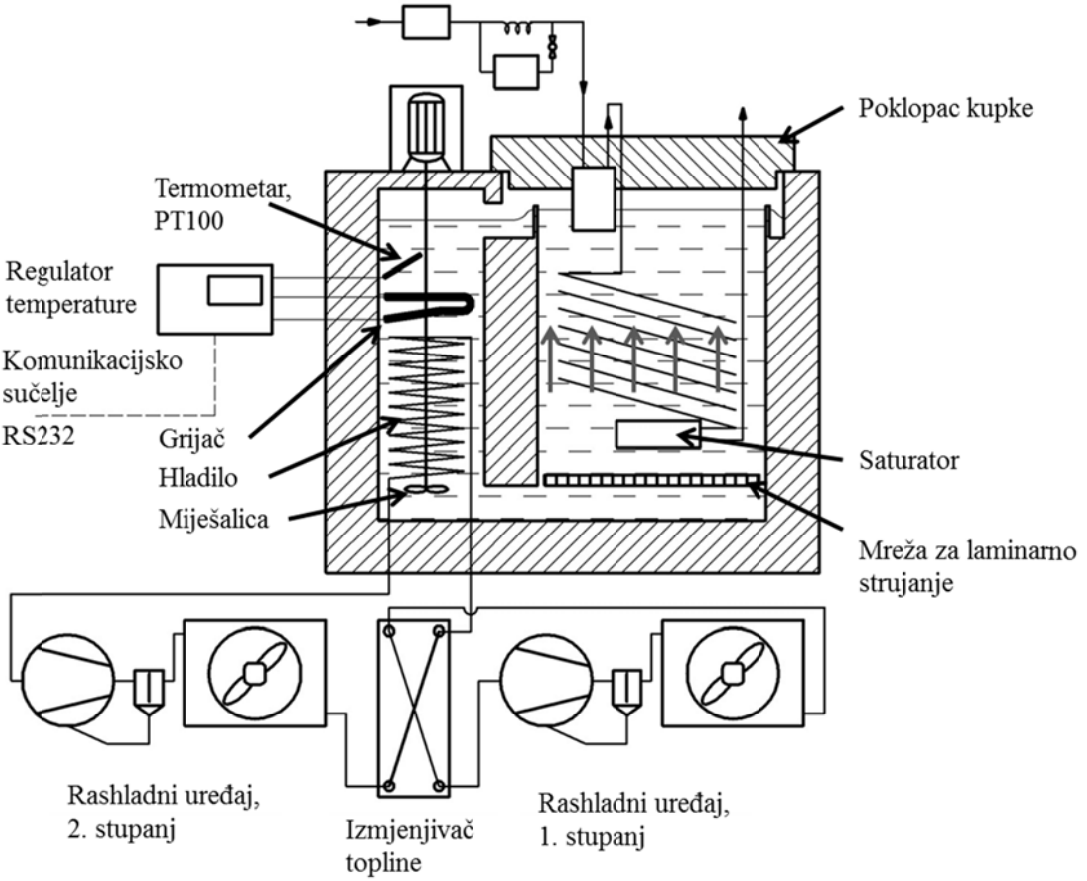
3.5 Termometrijska kupka

Temperatura saturacije, T_{sat} osnovni je parametar kod realizacije ljestvice injišta/rosišta zraka. Željena temperatura saturacije ostvaruje se postavljanjem saturatora u radni volumen termometrijske kupke, koja mora omogućiti njeno precizno podešavanje. Pritom je izuzetno važno da temperaturni gradijenti kupke budu što je moguće manji uz što veću vremensku stabilnost. Manjim gradijentima i većom stabilnošću kupke postižu se manje nesigurnosti realizacije. S obzirom na ciljanu nesigurnost realizacije i dimenzije generatora, odabrana je kupka s karakteristikama navedenim u Tablici 4.

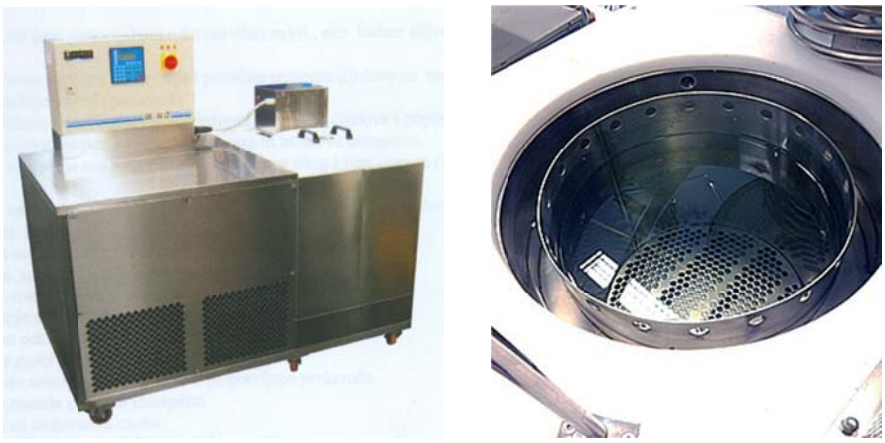
Tablica 4. Osnovne karakteristike odabrane termometrijske kupke.

Proizvođač	Kambič Laboratorijska oprema
Model	OB - 50 LT
Temperaturno područje	-70 °C do 60 °C
Radni volumen	cca. 60 L (Ø 320 x 430 mm)
Temperaturna stabilnost	< ±0.02 °C
Brzina hlađenja	cca. 11 °C·h^{-1}
Brzina zagrijavanja	cca. 25 °C·h^{-1}

Kupka je posebno razvijena za postizanje što manjih temperaturnih gradijenata i što veće stabilnosti u suradnji s Laboratorijem za mjeriteljstvo i kvalitetu Fakulteta za elektrotehniku Sveučilišta u Ljubljani. Shematski prikaz i fotografija kupke dani su na Slikama 14. i 15.



Slika 14. Shematski prikaz kupke za regulaciju temperature saturatora.



Slika 15. Kupka za regulaciju temperature saturatora, lijeva fotografija iz [44].

Kupka radi na principu paralelnih cijevi pri čemu su u jednoj cijevi smješteni grijač, hladnjak i termometar za regulaciju temperature, dok druga cijev predstavlja radni volumen kupke. Za

hlađenje kupke koristi se kaskadni rashladni uređaj s dva stupnja. Kao radni mediji rashladnih uređaja koriste se freoni R-404A i R-23. Budući da se kupka koristi u temperaturnom području od -70 °C do 10 °C, kao radni medij upotrebljava se 96%-tni denaturirani etilni alkohol. Miješalicom se osigurava turbulentno strujanje, čime se intenzivira izmjena topline u prostoru s hladilom i grijačem te se ostvaruje željeni smjer strujanja radnog medija. Na dno radnog volumena kupke postavljena je mreža za postizanje laminarnog strujanja radnog medija.

3.6 Termometri za mjerenje temperature kupke i saturatora

Za mjerenje temperature kupke i temperature u komori saturatora odabrani su štapni platinski otporni termometri proizvođača Hart Scientific, SAD i Wika, EU (Slika 16.). Osim za mjerenja temperature u uvjetima upotrebe generatora injišta/rosišta zraka, predmetni su termometri korišteni i prilikom ispitivanja karakteristika saturatora, kupke i etalonskog otpora. Osnovne karakteristike korištenih termometara dane su u Tablici 5.

Tablica 5. Osnovne karakteristike termometara za mjerenje temperature kupke i temperature u komori saturatora.

Proizvođač	Hart Scientific	WIKA
Model	5628	TR-40
Nominalni otpor	25.5 Ω	100 Ω
Broj komada	2	1
Temperaturno područje	-200 °C do 660 °C	-200 °C do 250 °C
Način spajanja	četverožilno	četverožilno
Dimenzije osjetnika	Duljina: 30 mm	Nepoznato
Dimenzije zaštitne cijevi	Promjer: 6.35 mm Duljina: 508 mm	Promjer: 3 mm Duljina: 500 mm
Godišnja stabilnost, $\boldsymbol{u(C_{TT2,i})}$	**3 mK (i=1, i=2)**	**5.1 mK (i=3)**



Slika 16. Termometri korišteni za mjerenje temperature kupke i komore saturatora.

3.7 Termometrijski otporni most (TOM)

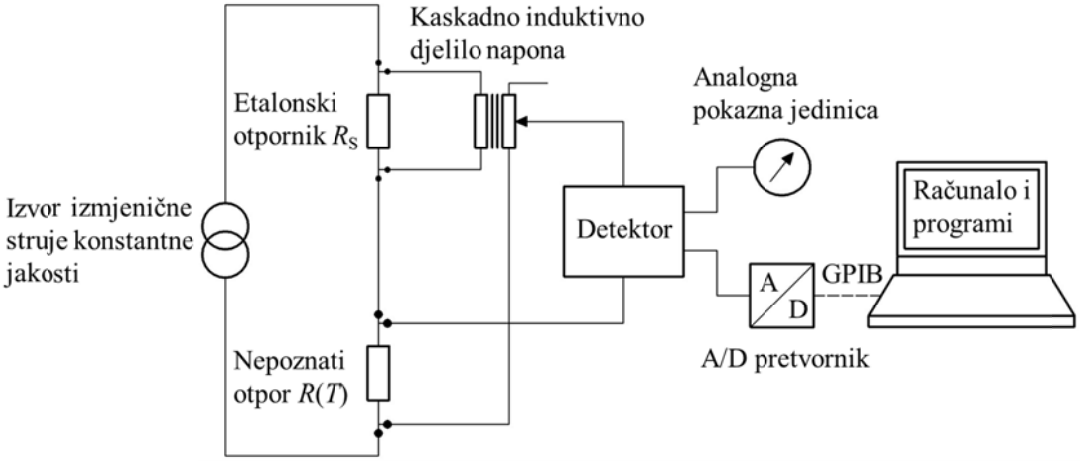
Za mjerenje otpora platinskih otpornih termometara odabran je izmjenični otporni most F700 proizvođača „ASL Limited“, Velika Britanija (Slika 17.). Slični mostovi koriste se za mjerenje temperature u većini nacionalnih laboratorija, pošto su svojom izvedbom prilagođeni za mjerenje otpora u području od 0.25 Ω do 400 Ω, u kojem se kreću i otpori termometara. Kako bi se isti most mogao koristiti za mjerenje otpora više termometara, na njega je priključen multipleksor SB148/01 istog proizvođača. Ovaj multipleksor je opremljen s deset kanala za četverožilno povezivanje termometara na most. Željeni se kanal na most povezuje pomoću mehaničkih releja. Multipleksor ima mogućnost propuštanja odabrane struje (od četiri ponuđene) kroz sve kanale za vrijeme dok termometri nisu spojeni na most. Na taj se način termometri konstantno održavaju na radnoj temperaturi, čime se smanjuje vrijeme koje je mostu potrebno za očitanje otpora. Odabir željenog kanala moguće je izvršiti ručno ili pomoću računala, putem IEEE488 (GPIB) sučelja i odgovarajućeg računalnog programa.



Slika 17. Termometrijski otporni most ASL F700 (TOM) s pripadnim skenerom.

Osnovni dijelovi izmjeničnog otpornog mosta shematski su prikazani na Slici 18. Za generiranje izmjenične struje konstantne jakosti koristi se Wienov oscilator s povratnom vezom. Generirana struja prolazi kroz etalonski otpornik R_S i osjetnik termometra otpora $R(T)$, koji su u serijskom spoju. Pad napona na etalonskom otporniku predstavlja referentni signal pobude u primarnim namotajima kaskadnog induktivnog dijelila. Detektorski sklop uspoređuje napon sekundarnih namota induktivnog dijelila s padom napona na nepoznatom otporu termometra $R(T)$.

Autotransformatori induktivnog djelila, na temelju algoritma u računalu mosta, dovode signal na detektorskom sklopu u nulu, odn. u ravnotežu. U ravnotežnom stanju apsolutni iznos napona na sekundaru induktivnog djelila jednak je apsolutnom iznosu pada napona na etalonskom otporniku (ova dva napona imaju suprotan predznak).



Slika 18. Shematski prikaz osnovnih komponenata izmjeničnog otpornog mosta ASL F700, prema [45].

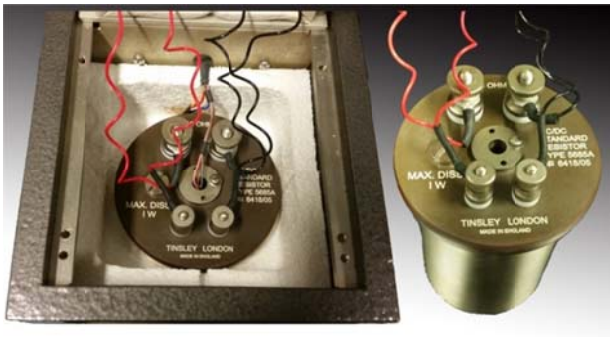
Budući da kroz etalonski otpornik i termometar teče ista struja, odnos priključenih otpora jednak je odnosu napona na induktivnom djelilu. Na temelju poznatog otpora etalonskog otpornika R_s i izmjerenog odnosa otpora X, jednostavno je izračunati i nepoznatu vrijednost otpora termometra $R(T)$ [46]. Mjerne sposobnosti i karakteristike mosta prikazane su u Tablici 6.

Tablica 6. Mjerne sposobnosti i karakteristike otpornog mosta ASL F700A.

Radno područje $R(T) / R_S$	0.000 000 do 3.999 999
Deklarirana točnost	± 1 ppm od očitanja ili 1 znamenka (uzima se veća vrijednost)
Rezolucija, $\mathbf{2}\boldsymbol{a}(\boldsymbol{C}_{\mathbf{XTT2}})$	**1 ppm**
Linearnost	< ± 1 ppm
Vrijeme potrebno za uravnoteživanje	10 s
Prihvatljivi otpori termometara $R_{0.01}$ (na temperaturi trojne točke vode)	1000 Ω, 100 Ω, 25 Ω, 10 Ω, 1 Ω ili 0.25 Ω
Prihvatljivi otpori etalonskog otpornika, R_s	1 Ω do 1000 Ω (AC/DC otpornici)
Spajanje otpora	Četverožilno, s duljinom kabela do 100 m.
Struja pobude	0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 ili 10 mA + √2 množitelj. Stabilnost struje: ±1% nominalne vrijednosti.
Širine frekvencijskog opsega	0.1, 1 ili 10 Hz

3.8 Etalonski otpornik u grijanom kućištu (R_{FIX})

Odabran je etalonski otpornik proizvođača Tinsley iz Velike Britanije, nominalnog otpora 100 Ω (model 5685A, Slika 19.). Otpornik je proizvoden postavljanjem vodića od specijalne legure, s malim temperaturnim koeficijentom, na nosače izrađene od materijala s malim dielektričnim gubicima i visokom mehaničkom stabilnošću. Ovi elementi su zatim hermetički zatvoreni u kućište od nehrđajućeh čelika, punjueno suhim uljem. Regulacija temperature otpornika, u rasponu od 36 °C ± 0.1 °C, ostvaruje se prikladnim termostatiranim kućištem istog proizvođaća (model 5648). Stabilnost otpora je pritom osigurana činjenicom da se otpor vodića pri ovoj temperaturi nalazi na lokalnom maksimumu, pri čemu će njegove oscilacije ostati minimalne čak i kod većih oscilacija temperature [46]. U kombinaciji s odabranim mostom, ovaj otpornik omogućava mjerenje otpora termometara $R(T)$ u području od 0 Ω do 399.9999 Ω, s rezolucijom 0.1 mΩ. Pripadne rezolucije mjerenja temperature su približno 0.3 mK za termometar nominalnog otpora 100 Ω i približno 1 mK za termometar nominalnog otpora 25.5 Ω. Karakteristike etalonskog otpornika dane su u Tablici 7.



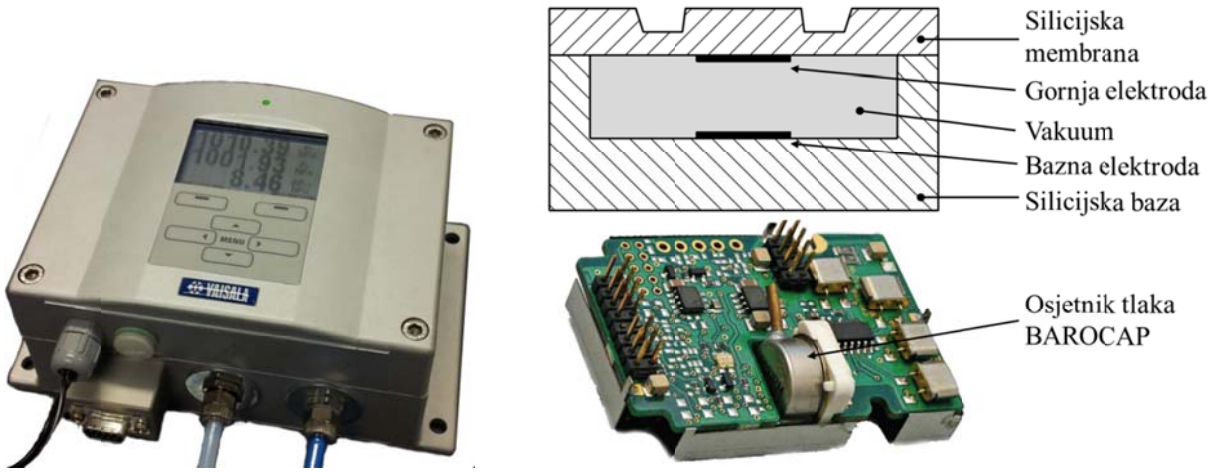
Slika 19. Etalonski otpornik Tinsley (model 5685A) u grijanom kućištu (lijevo) i izvan kućišta (desno).

Tablica 7. Specifikacije proizvođača za etalonski otpornik Tinsley 5685A.

Nazivni otpor	100 Ω
Stabilnost	± 2 ppm / godina
Temperaturni koeficijent	2 ppm / °C
Preporučena disipacija snage	10 mW
Maksimalna disipacija snage	1 W
Razlika u ovisnosti od načina mjerenja otpora (AC/DC), kod frekvencija <1592 Hz	1 ppm
Nesigurnost umjeravanja, $\boldsymbol{u(R_S)}$	**0.7 ppm**
Prosječna stabilnost (praćena kroz period od 5 godina), $\boldsymbol{a(C_{RS1})}$	**0.11 ppm / godina**

3.9 Barometar za mjerenje tlaka u komori saturatora i u blizini umjeravanog higrometra

Mjerenje tlaka zasićivanja nužno je da bi se mogla izvršiti korekcija temperature injišta/rosišta zraka, s obzirom na pad tlaka između mjesta njegovog generiranja i mjesta mjerenja. Za mjerenje tlaka odabran je barometar finskog proizvođača Vaisala, model PTB330. Barometar je opremljen s dva kapacitivna osjetnika tipa Barocap, čime je omogućeno simultano mjerenje apsolutnih tlakova u komori saturatora i u blizini osjetnika umjeravanog higrometra. Barocap je mikromehanički osjetnik tlaka čiji se rad temelji na deformaciji silicijske membrane. S promjenama okolišnog tlaka, membrana se savija te se smanjuje odnosno povećava međusobna udaljenost bazne i gornje elektrode. Ova promjena uzrokuje i promjenu kapaciteta osjetnika, koji se mjeri i konvertira u pripadan tlak (Slika 20. desno). Barometar je također opremljen komunikacijskim sučeljem RS232, čime je omogućeno bilježenje očitanja pomoću računala.



Slika 20. Barometar Vaisala PTB330 (lijevo) i kapacitivni osjetnik tlaka Barocap (desno), iz [47].

Tablica 8. Specifikacije proizvođača za barometar Vaisala PTB330.

Mjerno područje	500 hPa do 1100 hPa
Rezolucija, $\mathbf{2}\boldsymbol{a}(\boldsymbol{C}_{\mathbf{Psat2}})$	**0.01 hPa**
Brzina odziva	2 s (po osjetniku)
Deklarirana točnost	± 0.15 hPa
Linearnost	± 0.05 hPa
Histereza	± 0.08 hPa
Ponovljivost	± 0.08 hPa
Godišnja stabilnost, $\boldsymbol{a}(\boldsymbol{C}_{\mathbf{Psat3}})$	**± 0.10 hPa**

Barometar je umjeren u cijelom radnom području te je isporučen s akreditiranom umjernicom [48]. Nesigurnost umjeravanja u svim umjernim točkama iznosi $\boldsymbol{U(C_{Psat1})} = \pm\mathbf{0.07\ hPa}$ (s faktorom pokrivanja k=2). Barometar je nakon isporuke ispitan u LPM-u pomoću primarnog etalona tlaka [49] (prema internoj LPM proceduri [50]), čime je utvrđeno da se razlike u rezultatima umjeravanja nalaze u zadovoljavajućim granicama (s obzirom na nesigurnosti umjeravanja u oba laboratorija i deklariranu vremensku stabilnost instrumenta), te je instrument prikladan za primjenu u generatoru injišta/rosišta zraka.

3.10 Higrometar točke rose za provjeru injišta/rosišta zraka na izlazu iz generatora

Higrometar točke rose se na izlaz iz generatora postavlja sa svrhom kontinuiranog praćenja njegove ispravnosti. Za ispravan rad generatora potrebno je zadovoljiti dvije pretpostavke. Prva se pretpostavka odnosi na nesigurnost mjerenja temperature saturatora, a druga na učinkovitost saturatora, koja mora biti dostatna za postizanje potpunog zasićenja zraka pri izmjerenoj temperaturi. Iako je učinkovitost saturatora potvrđena prilikom inicijalnog ispitivanja, i dalje postoji opasnost od pogreške ili kvara (npr. nedostatka ili kontaminacije vode u inicijalnom ovlaživaču, predsaturatoru ili saturatoru, propuštanja zraka na spojevima cijev i slično). Provjera rada generatora vrši se usporedbom očitanja higrometra s temperaturom injišta/rosišta generiranog zraka, izračunatom na temelju izmjerene temperature i tlaka saturatora. U slučaju da se odstupanje nalazi izvan granica utemeljenih na iznosima mjernih nesigurnosti generatora i higrometra, potrebno je utvrditi uzrok.

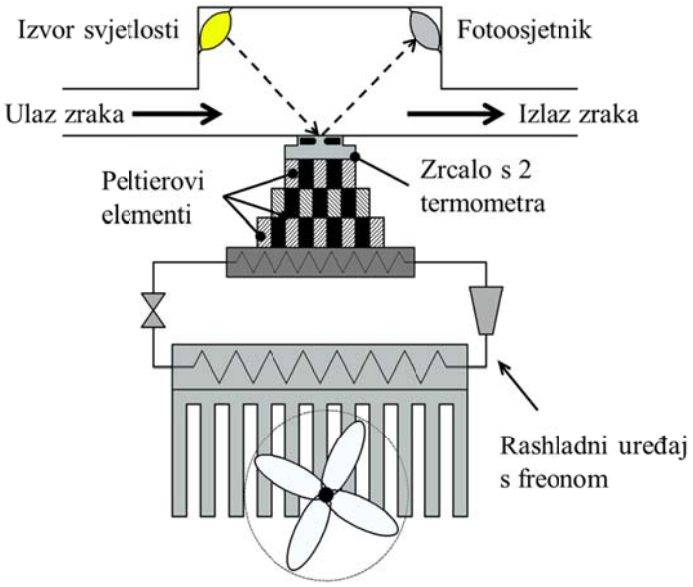
Odabran je higrometar točke rose švicarskog proizvođača MBW, model 373 L.



Slika 21. Higrometar točke rose MBW-373L, iz [51].

Princip rada osjetnika temperature injišta/rosišta ugrađenog u predmetni higrometar opisan je u nastavku. Izvor svjetlosti obasjava polirano zrcalo, kojemu se temperatura precizno regulira pomoću toplinske pumpe izrađene pomoću tri kaskadno povezana Peltierova elementa (Slika 22.). Za hlađenje zadnjeg (najtoplijeg) Peltierovog elementa, koristi rashladni uređaj s freonom. Temperatura zrcala mjeri se pomoću dva precizna platinska otporna termometra, postavljena s njegove stražnje strane. Fotoosjetnikom se mjeri intenzitet svjetlosti reflektirane s površine zrcala. Kada je zrcalo čisto i suho, intenzitet reflektirane svjetlosti je maksimalan, no kada se na zrcalu formira sloj ledenog inja ili vodenog kondenzata, intenzitet reflektirane svjetlosti pada. Informacija o intenzitetu reflektirane svjetlosti koristi se kao povratna veza u zatvorenoj regulacijskoj petlji, kojom se regulira temperatura zrcala. Pritom se regulacija vodi tako da se na zrcalu održi sloj inja/kondenzata konstantne debljine, pri čemu je formirani sloj u dinamičkoj ravnoteži sa zrakom u okolini zrcala. U ovim uvjetima, temperatura zrcala je gotovo jednaka temperaturi injišta/rosišta zraka u njegovoj okolini. Kako bi se omogućilo mjerenje temperature zrcala na najvećoj mogućoj razini točnosti, jedan od termometara ugrađenih u zrcalo opremljen je konektorom za četverožilno spajanje na eksterni otporni most. Higrometar je također opremljen komunikacijskim sučeljem RS232, čime je omogućeno bilježenje očitanja pomoću računala.

Osim inicijalnog tvorničkog umjeravanja, higrometar je nekoliko puta umjeren u MIKES-u i LPM-u, jednom i u sklopu bilateralne usporedbe realizacije ljestvica temperature injišta/rosišta zraka između MIKES-a i LPM-a (poglavlje 5). Na temelju rezultata provedenih umjeravanja, izvršena je procjena godišnje stabilnosti higrometra, Tablica 9.



Slika 22. Shematski prikaz osjetnika točke rose s hlađenim zrcalom.

Tablica 9. Specifikacije proizvođača za higrometar točke rose MBW-373L.

Mjerno područje (temperatura injišta/rosišta)	-75 °C do 20 °C
Deklarirana točnost	< ± 0.1 °C
Ponovljivost	± 0.05 °C
Granice protoka zraka	0 $L \cdot min^{-1}$ do 2 $L \cdot min^{-1}$
Granice temperature uzorka zraka	-50 °C do 100 °C
Granice tlaka uzorka zraka	500 hPa do 2000 hPa aps.
Godišnja stabilnost	< ± 0.020 °C

3.11 Sustav za pripremu zraka za napajanje saturatora

Sustavom za pripremu zraka potrebno je osigurati napajanje saturatora filtriranim i suhim zrakom, pri čemu je omogućeno podešavanje njegovog tlaka i protoka. Za dopremanje zraka iz okoliša koristi se bezuljni stapni kompresor proizvođača Kaeser, model DENTAL 5. Efektivni kapacitet kompresora iznosi 262 $L \cdot min^{-1}$, a maksimalan pretlak 7 bara. Kompresor je serijski opremljen spremnikom zraka volumena 65 L. Nakon komprimiranja, zrak se vodi do većeg spremnika volumena 250 L. Ovaj spremnik služi za prigušenje oscilacija tlaka uzrokovanih paljenjem i gašenjem kompresora te im također smanjuje frekvenciju. Kako je temperatura injišta/rosišta ovisna o tlaku, smanjenje oscilacija ima povoljan utjecaj na stabilnost generatora, odnosno na oscilacije injišta/rosišta generiranog zraka (a time i na nesigurnost realizacije).

Zrak se iz spremnika dovodi do adsorpcijskog sušača tvrtke Dominick Hunter, model PNEUDRI MiDAS - DAS3, u kojem se suši do temperature injišta od približno -40 °C. Sušač je opremljen s dvije kolone punjene adsorbentom, a radi na principu „Pressure Swing Adsorption“ (PSA). Zrak se pritom suši prolaskom kroz jednu kolonu, dok se druga kolona regenerira pri okolnom tlaku. Sušenjem zraka smanjuje se količina vodene pare koju je u saturatoru potrebno ukloniti za postizanje željenog injišta/rosišta te se tako smanjuje opterećenje saturatora i povećava njegova učinkovitost u donjem dijelu radnog područja. Adsorpcijski sušač je opremljen filterom kojim se iz zraka uklanjaju čestice nečistoća veće od 10 nm.

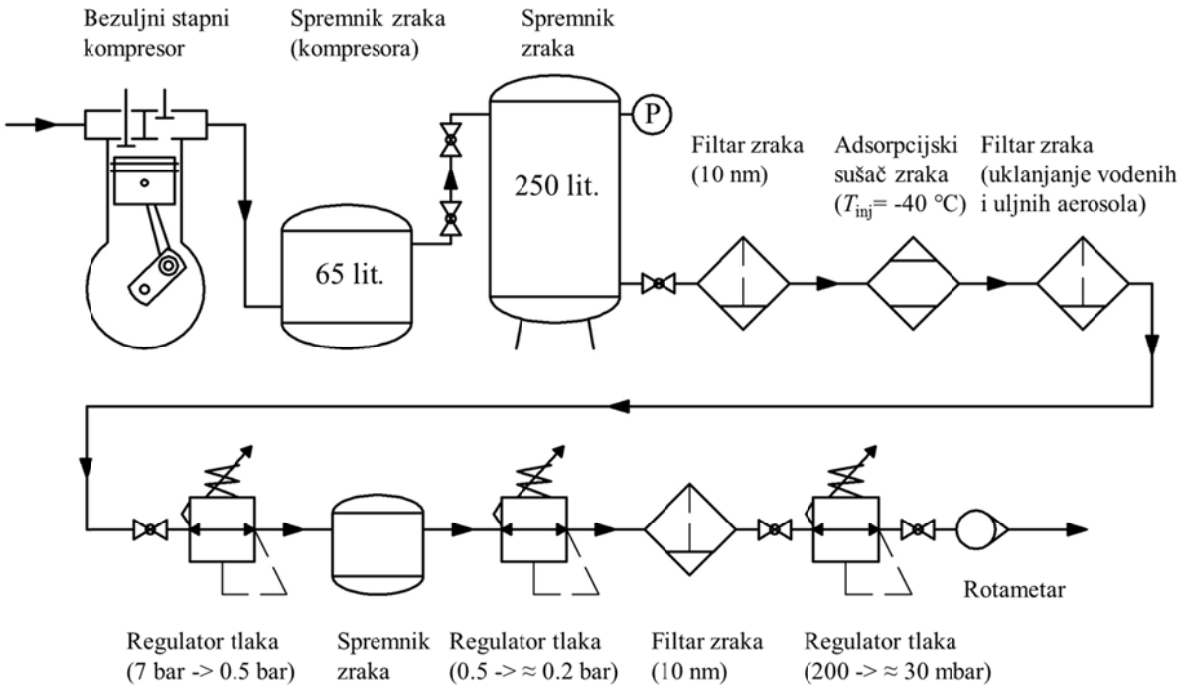
Filtracija zraka prije ulaska u saturator izuzetno je važna za njegov ispravan rad, naročito u donjem dijelu radnog područja. Nečistoće nataložene na unutarnjim elektropoliranim površinama saturatora uzrokuju apsorpcijske, adsorpcijske i kemijske efekte, zbog kojih dolazi do nepoželjne razlike temperature injišta/rosišta generiranog zraka u odnosu na

temperaturu saturatora. Za filtriranje uljnih i vodenih aerosola koristi se filter proizvođača Dominick Hunter, model Oil-X koji je postavljen na izlazu iz sušača.

Željeni tlak zraka u saturatoru ostvaruje se stupnjevito, korištenjem tri regulatora tlaka. U prvom stupnju nalazi se regulator tvrtke Festo (model LRP-1/4-0,7), kojim se tlak snižava sa 6 na 0.5 bara. Daljnje sniženje tlaka postiže se pomoću dva precizna regulatora proizvođača Parker, model R230G02. Između regulatora, iz sigurnosnih je razloga postavljen dodatan filter zraka, za uklanjanje čestica nečistoća većih od 10 nm.

Protok zraka kroz saturator mjeri se i podešava pomoću rotametra s ugrađenim preciznim igličastim ventilom. Rotametar je proizvod tvrtke Yokogava, tip RAGL s radnim područjem između 0.2 $L \cdot min^{-1}$ i 3.0 $L \cdot min^{-1}$.

Elementi sustava međusobno su povezani poliuretanskim pneumatskim cijevima tvrtke Festo, nazivnih promjera 10 mm i 6 mm. Spojevi cijevi na pojedini element izvedeni su pomoću brzih pneumatskih spojnica „Push-In“. Budući da se zrak u cijevima nalazi na tlaku većem od okolnog, u slučaju propuštanja cijevi ili spojeva neće doći do kontaminacije zraka koji ulazi u saturator. Shematski prikaz sustava dan je na Slici 23. a fotografije sastavnih komponenata na Slici 24.



Slika 23. Shematski prikaz sustava za napajanje saturatora zrakom.



Slika 24. Pojedinačne komponente sustava: bezuljni kompresor i spremnik zraka, adsorpcijski sušač zraka, precizni regulatori tlaka, čestični filtar, rotametar.

3.12 Voda za punjenje saturatora

Za punjenje ovlaživača te predsaturacijske i saturacijske komore koristi se deionizirana voda proizvedena u Laboratoriju za vodu gorivo i mazivo Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Za postizanje zadovoljavajuće kvalitete, voda je generirana Genpure uređajem, koji garantira vodljivost nižu od 18 MΩ (<0.055 μS/cm). Ulazna voda na uređaj prethodno je demineralizirana pomoću linije za ionsku izmjenu i uređaja za reverznu osmozu, razvijenim u Laboratoriju za vodu gorivo i mazivo FSB-a (Slika 25.).



Slika 25. Sustav za proizvodnju deionizirane vode u Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo FSB-a.

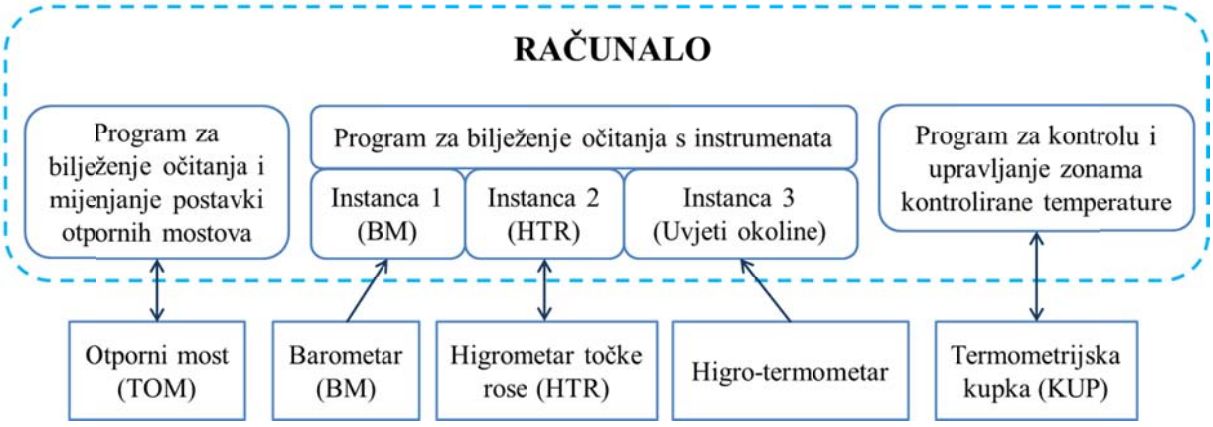
3.13 Računalni programi

Računalni programi predstavljaju nezaobilaznu komponentu sustava za realizaciju injišta/rosišta jer omogućavaju dugotrajno istovremeno bilježenje očitanja sa svih potrebnih instrumenata, što ručno nije moguće. U kombinaciji s programima za daljinsko povezivanje s laboratorijskim računalom, ovi programi također omogućavaju podešavanje postavki instrumenata i ostale korištene opreme s udaljene lokacije putem interneta.

Iz navedenih razloga razvijeno je nekoliko računalnih programa, koji su neophodni za normalan rad sustava, Slika 26:

1. Program za bilježenje očitanja i podešavanje postavki otpornih mostova (s i bez multipleksora). Program je također opremljen modulom za izračun temperature na temelju poznatih otpora termometara.
2. Program za bilježenje očitanja s instrumenata, neovisno o tipu instrumenta i mjerenoj veličini.
3. Program za kontrolu i upravljanje zonama kontrolirane temperature.

Ovi programi omogućavaju istovremeno praćenje očitanja sljedećih instrumenata/opreme (minimalno potrebnih za rad sustava): šest termometara, dvaju barometara, jednog higrometra relativne vlažnosti i jednog higrometra točke rose. Osim bilježenja očitanja, programi omogućavaju i grafički ili tabelarni prikaz izmjerenih podataka, čime je olakšano praćenje parametara procesa realizacije prilikom ispitivanja higrometara. Svi programi izrađeni su upotrebom grafičkog programskog jezika LabView.

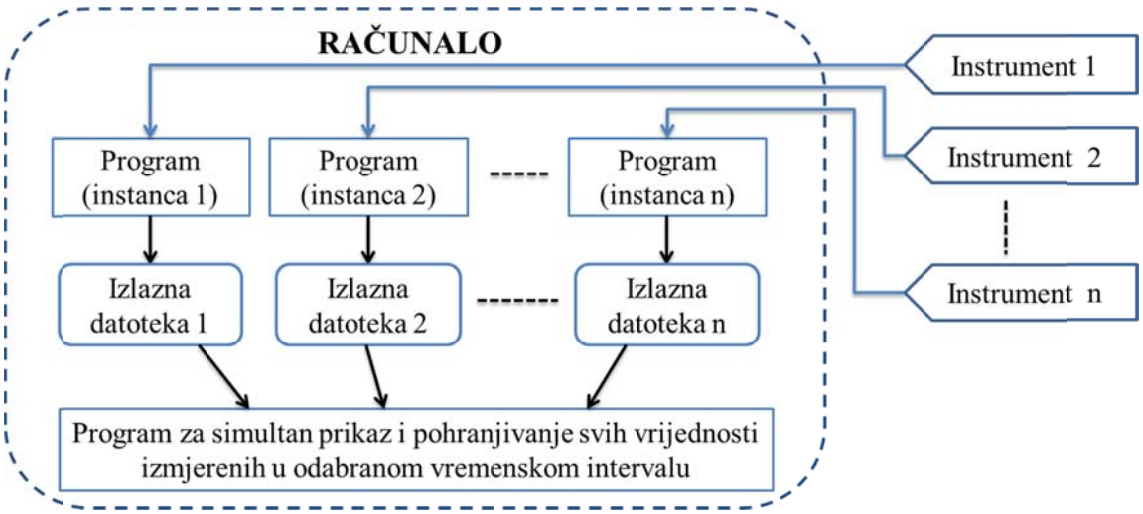


Slika 26. Shematski prikaz računalnih programa razvijenih za potrebe bilježenja očitanja i upravljanje instrumentima.

3.13.1 Programi za bilježenje očitanja instrumenata

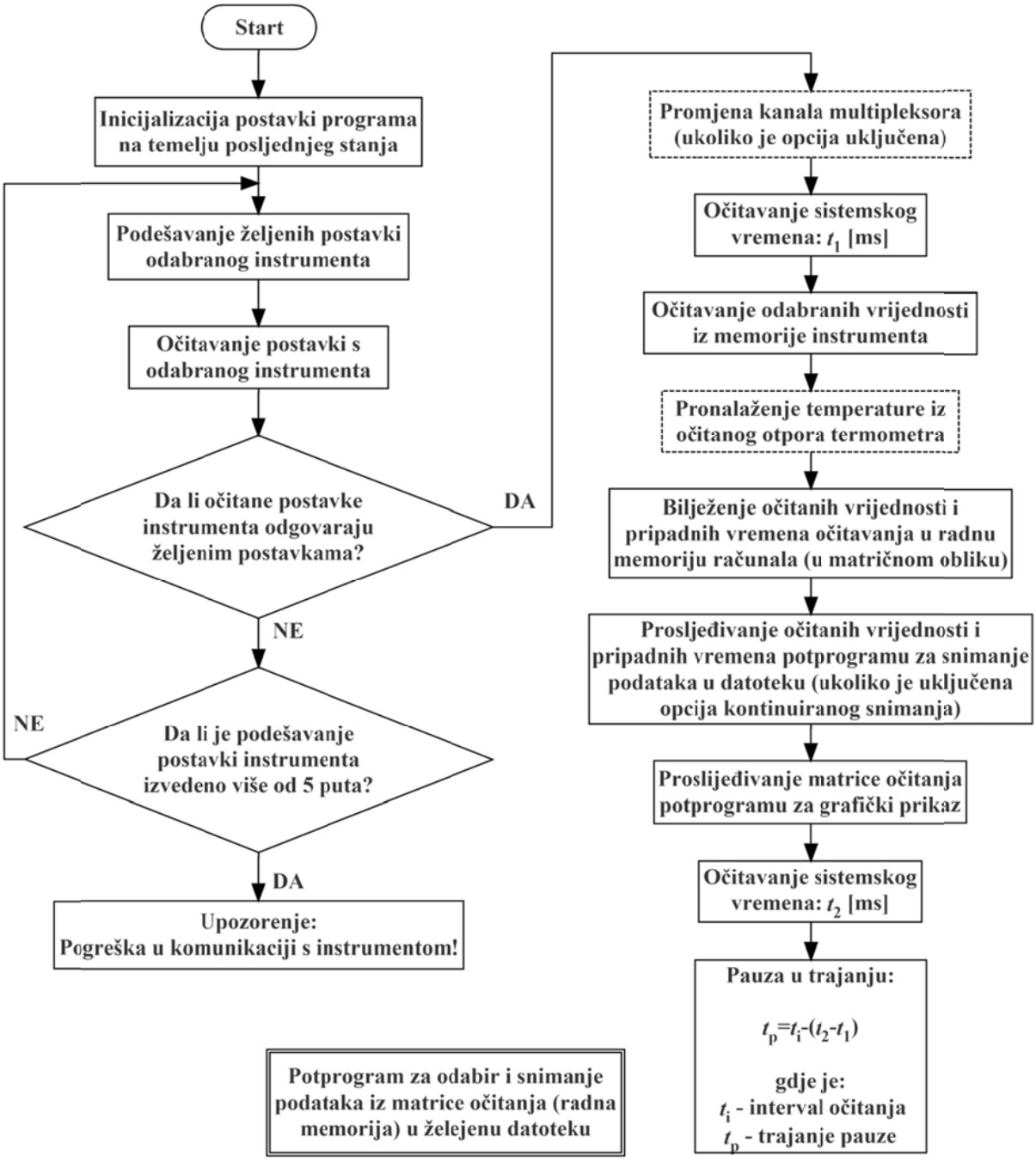
U ovu grupu spadaju dva različita programa za prikupljanje podataka s instrumenata, od kojih je jedan predviđen za otporne mostove a drugi za ostale instrumente. Oba programa posjeduju sljedeće osnovne karakteristike:

- moguć odabir instrumenta (različiti tipovi otpornih mostova / instrumenata);
- omogućeno pokretanje više istodobnih instanci istog programa (Slika 27.)
  - istovremeno očitavanje većeg broja instrumenata;
  - jednostavna nadogradnja programa podrškom za nove instrumente;
  - sve instance imaju identično grafičko sučelje pa je olakšan rad jer nema potrebe za dodatnom obukom korisnika;
  - programi su univerzalni te se koriste i za mjerenja koja nisu vezana uz realizaciju injišta/rosišta (npr. u Laboratoriju za vodu, gorivo i mazivo, u laboratoriju za temperaturu i slično …);
- bilježenje očitanja u odabranim vremenskim intervalima, s pripadajućim postavkama instrumenta, datumima i vremenima očitanja;
- grafički prikaz očitanja za vrijeme mjerenja s prikazom aproksimacijskih pravaca;
- moguće podešavanje postavki instrumenata.

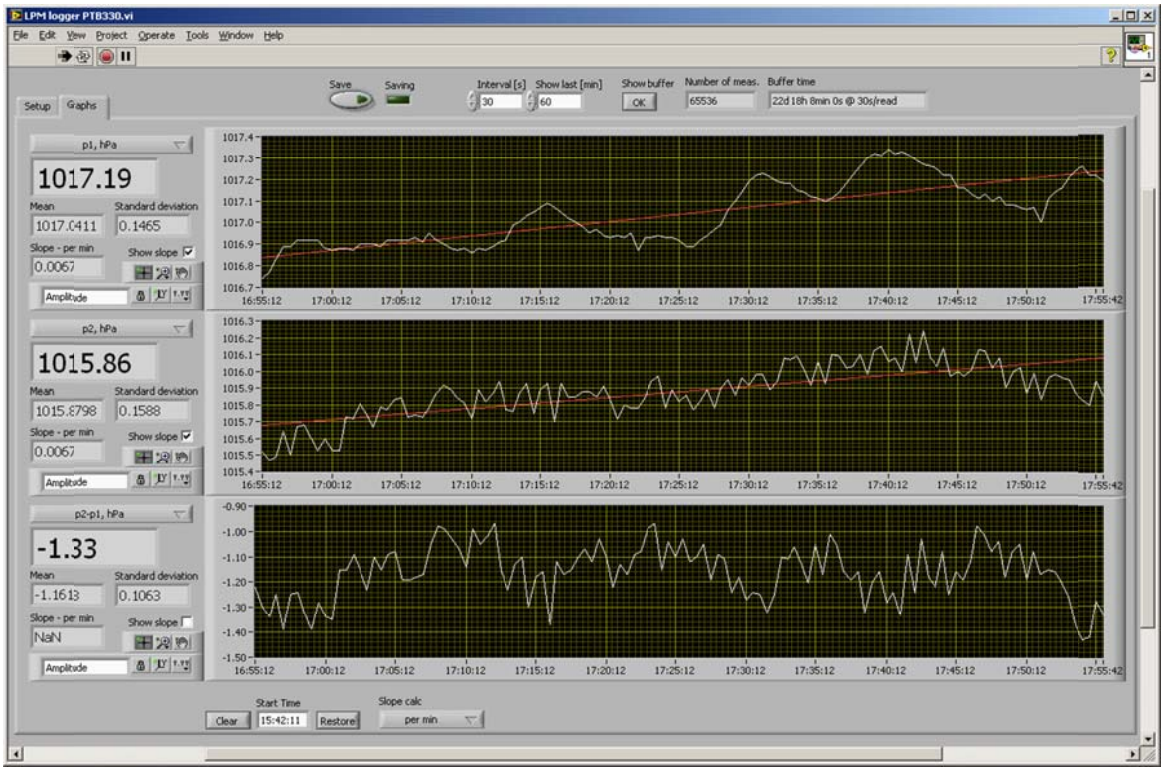


Slika 27. Shematski prikaz više instanci računalnih programa za bilježenje očitanja otpornih mostova/instrumenata.

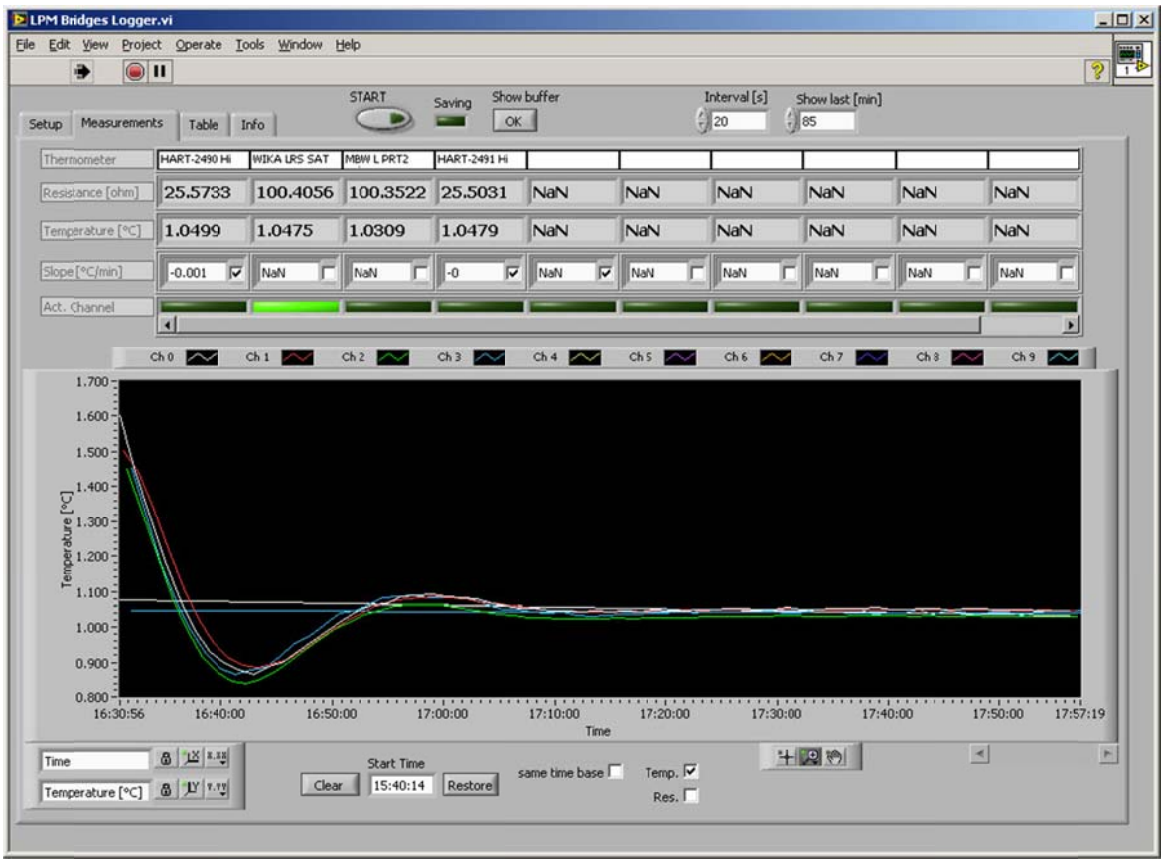
Osnovni princip rada programa prikazan je dijagramom toka na slici 28., a grafička sučelja na Slikama 29. i 30.



Slika 28. Dijagram toka programa za bilježenje očitanja instrumenata (crtkani blokovi se odnose samo na program za otporne mostove).



Slika 29. Prozor za grafički prikaz podataka programa za bilježenje očitanja instrumenata.



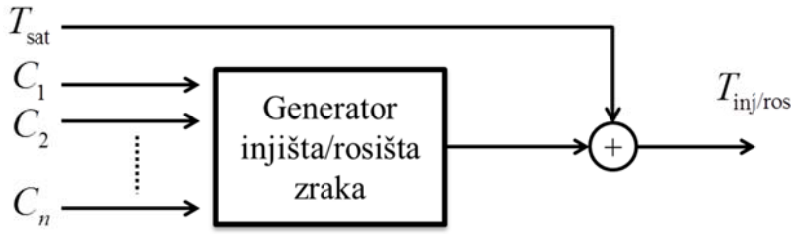
Slika 30. Prozor za grafički prikaz podataka programa za bilježenje očitanja otpornih mostova.

4. MATEMATIČKI MODEL REALIZACIJE

Predmet ovog poglavlja je predstavljanje matematičkog modela za izračun temperature injišta/rosišta generiranog zraka, na mjestu korištenja (u osjetniku ispitivanog higrometra, komori generatora relativne vlažnosti i slično). Na temelju modela definirat će se i pripadni model procjene nesigurnosti realizacije. Gledajući na princip rada saturatora, osnovni model temperature injišta/rosišta moguće je opisati jednadžbom:

$$T_{\text{inj/ros}} = T_{\text{sat}} \tag{19}$$

Da bi bio primjenljiv na realizaciju temperature injišta/rosišta, ovaj je teorijski model potrebno proširiti. Budući da se kod realizacije primarnim etalonom nije moguće osloniti na neku drugu referentnu vrijednost iste veličine, modelom je potrebno obuhvatiti sve moguće izvore pogrešaka. Ovdje je potrebno uključiti opremu i metodu mjerenja temperature saturatora, učinkovitost saturatora, postojanje pada tlaka između komore saturatora i osjetnika podvrgnutog ispitivanju, problem desorpcije vode s unutrašnjih površina sustava i druge utjecajne parametre. U skladu s principom rada generatora i jednadžbom (19), moguće je model oblikovati tako da temperatura saturatora predstavlja glavnu utjecajna veličinu, dok su ostale utjecajne veličine uključene kao izvori pogrešaka (Slika 31.).



Slika 31. Matematički model za referentnu vrijednost realizacije.

Ukupna korekcija temperature injišta/rosišta dobiva se zatim pomoću jednadžbe:

$$T_{\text{inj/ros}} = T_{\text{sat}} + \sum_{j=1}^{4} C_{\text{sat},j} + C_{\text{kup,GRAD}} + \left[\left(P_{\text{isp}} + \sum_{k=1}^{5} C_{\text{Pisp},k} \right) - \left(P_{\text{sat}} + \sum_{k=1}^{5} C_{\text{Psat},k} \right) \right] \cdot \left. \frac{\partial T_{\text{inj/ros}}}{\partial P} \right|_{P=P_{\text{isp}}} \tag{20}$$

gdje je:

j, k - indeksi pojedinog izvora pogreške

$C_{\text{sat},j}$ - ispravci temperature injišta/rosišta zbog pogrešaka vezanih uz temperaturu saturatora

$C_{\text{kup,GRAD}}$ - ispravci temperature injišta/rosišta zbog pogrešaka vezanih uz temperaturu kupke

$C_{P\text{isp},i}$ - ispravci tlaka u osjetniku ispitivanog higrometra zbog pojedinog izvora pogreške

$C_{P\text{sat},i}$ - ispravci tlaka u komori saturatora zbog pojedinog izvora pogreške

$\left.\frac{\partial T}{\partial P}\right|_{\substack{P=P_{\text{sat}} \\ \text{ili} \\ P=P_{\text{isp}}}}$ - koeficijenti osjetljivosti temperature injišta/rosišta o tlaku zraka u saturatoru

4.1 Ispravci vezani uz termometre za mjerenje temperature saturatora

Za mjerenje temperature saturacije predviđena su tri otporna termometra. Kako bi se modelom obuhvatio njihov utjecaj, potrebno ga je proširiti sljedećom jednadžbom:

$$T_{\text{sat}} = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(T_{\text{T},i} + C_{\text{TT1},i} + C_{\text{TT2},i} + C_{\text{TT3},i} + C_{\text{TT4},i} + C_{\text{TT5},i}\right)}{n} \tag{21}$$

gdje je:

$T_{\text{T},i}$ - temperatura *i*-tog termometra (način određivanja temperature termometra na temelju poznatog otpora opisan je u poglavljima 4.8.1 i 4.9.1)

n - broj korištenih termometara (predviđeno je n=3)

$C_{\text{TT1},i}$ - ispravak temperature *i*-tog termometra na temelju podataka iz umjernice

$C_{\text{TT2},i}$ - ispravak temperature *i*-tog termometra zbog promjene vrijednosti karakteristike između dva umjeravanja (drift)

$C_{\text{TT3},i}$ - ispravak temperature *i*-tog termometra zbog samozagrijavanja

$C_{\text{TT4},i}$ - ispravak temperature *i*-tog termometra zbog provođenja topline kroz tijelo termometra

$C_{\text{TT5},i}$ - ispravak temperature *i*-tog termometra zbog histereze

Budući da se na temelju rezultata umjeravanja određuje nova karakteristika termometra, očitanje termometara vrši se preko inverza funkcije $R_{\text{T},i}\left(T_{\text{T},i}\right)$, pa je vrijednost ispravka $C_{\text{TT1},i} = 0$. Također se pretpostavlja da su vrijednosti ispravaka $C_{\text{TT2},i}$, $C_{\text{TT4},i}$ i $C_{\text{TT5},i}$ jednake nuli, a u daljnjoj se analizi u obzir uzimaju samo njihove nesigurnosti $u\left(C_{\text{TT2},i}\right)$, $u\left(C_{\text{TT4},i}\right)$ i $u\left(C_{\text{TT5},i}\right)$.

4.2 Ispravci vezani uz opremu za mjerenje otpora termometara

Temperatura termometara određuje se na temelju njihovih otpora. Za mjerenje otpora termometara koriste se otporni most i etalonski otpornik, a njihov se utjecaj može opisati jednadžbom:

$$R_{\mathrm{T},i}\left(T_{\mathrm{T},i}\right) = \left(X_{\mathrm{TT},i} + C_{\mathrm{XTT1}} + C_{\mathrm{XTT2}}\right) \cdot \left(R_{\mathrm{S}} + C_{\mathrm{RS1}} + C_{\mathrm{RS2}}\right) \tag{22}$$

gdje je:

$R_{\mathrm{T},i}\left(T_{\mathrm{T},i}\right)$ - srednja vrijednost otpora *i*-tog termometra za vrijeme mjerenja u pojedinoj temperaturnoj točci

i - indeks termometra

$X_{\mathrm{TT},i}$ - očitanje s otpornog mosta tijekom mjerenja otpora *i*-tog etalonskog termometra (aritmetička sredina n=20 očitanja)

C_{XTT1} - ispravak zbog nesigurnosti mosta, uključuje nelinearnost

C_{XTT2} - ispravak zbog rezolucije mosta

R_{S} - otpor etalonskog otpornika (iz umjernice)

C_{RS1} - ispravak zbog promjene vrijednosti otpora između dva umjeravanja (drift)

C_{RS2} - ispravak zbog promjene temperature etalonskog otpornika (u odnosu na temperaturu pri kojoj je umjeren)

Pritom su ispravci $C_{\mathrm{XTT1}} = C_{\mathrm{XTT2}} = C_{\mathrm{RS1}} = C_{\mathrm{RS2}} = 0$, a u nastavku se u obzir uzimanju samo njihove nesigurnosti.

4.3 Ispravci vezani uz nesigurnost saturatora

Ispravci vezani uz nesigurnost saturatora u model se uključuju u formi drugog člana izraza (20), pri čemu pojedini članovi imaju sljedeća značenja:

$C_{\text{sat,GRAD}}$ - ispravak zbog nehomogenog temperaturnog polja unutar komore saturatora

$C_{\text{sat,UČIN}}$ - ispravak zbog nepotpune učinkovitosti saturatora

$C_{\text{sat,STAB}}$ - ispravak zbog vremenske nestabilnosti temperature unutar radnog volumena kupke

$C_{\text{sat,VODA}}$ - ispravak zbog kontaminacije vode u ovlaživaču, predsaturatoru i saturatoru

$C_{\text{kup,GRAD}}$ - ispravak zbog nehomogenog temperaturnog polja unutar radnog volumena kupke

Pritom su ispravci $C_{\text{sat,GRAD}} = C_{\text{sat,UČIN}} = C_{\text{sat,STAB}} = C_{\text{sat,VODA}} = C_{\text{kup,GRAD}} = 0$, a u nastavku se u obzir uzimanju samo njihove nesigurnosti.

4.4 Ispravci vezani uz nesigurnosti mjerenja tlaka u komori saturatora i u osjetniku ispitivanog higrometra

Ovom grupom ispravaka u model se uključuje utjecaj instrumenata za mjerenje tlaka te oscilacije tlaka za vrijeme realizacije, u obliku četvrtog člana izraza (20).

$C_{\mathrm{Pisp,1}}$, $C_{\mathrm{Psat,1}}$ - ispravci tlaka, na temelju podataka iz umjernica barometara

$C_{\mathrm{Pisp,2}}$, $C_{\mathrm{Psat,2}}$ - ispravci tlaka zbog rezolucije barometara

$C_{\mathrm{Pisp,3}}$, $C_{\mathrm{Psat,3}}$ - ispravci tlaka zbog dugoročne stabilnosti barometara u periodu između dva umjeravanja

$C_{\mathrm{Pisp,AER}}$, $C_{\mathrm{Psat,AER}}$ - ispravci zbog aerostatskog tlaka (razlika visina) između osjetnika tlaka i mjesta mjerenja

$C_{\mathrm{Pisp,STAB}}$, $C_{\mathrm{Psat,STAB}}$ - ispravci zbog vremenske stabilnosti tlaka

Pritom su ispravci:

$C_{\mathrm{Pisp,2}} = C_{\mathrm{Psat,2}} = C_{\mathrm{Pisp,3}} = C_{\mathrm{Psat,3}} = C_{\mathrm{Pisp,STAB}} = C_{\mathrm{Psat,STAB}} = 0$, a u nastavku se u obzir uzimanju samo njihove nesigurnosti.

Za izračunavanje koeficijenta osjetljivosti potrebno je derivirati izraze (8 i 10):

$$\frac{\partial T_{\mathrm{inj/ros}}}{\partial P_{\mathrm{isp}}} = -1 \cdot \left\{ \frac{\partial \left[\dfrac{f\left(P_{\mathrm{isp}}, T_{\mathrm{inj/ros}}\right) \cdot e_{\mathrm{L/W}}\left(T_{\mathrm{inj/ros}}\right)}{P_{\mathrm{isp}}} \right]}{\partial T_{\mathrm{inj/ros}}} \right\}^{-1} \cdot \frac{\partial \left[\dfrac{f\left(P_{\mathrm{isp}}, T_{\mathrm{inj/ros}}\right) \cdot e_{\mathrm{L/W}}\left(T_{\mathrm{inj/ros}}\right)}{P_{\mathrm{isp}}} \right]}{\partial P_{\mathrm{isp}}} \tag{23}$$

Deriviranjem izraza (23) sljedi:

$$\frac{\partial \left[\dfrac{f\left(P_{\mathrm{isp}}, T_{\mathrm{inj/ros}}\right) \cdot e_{\mathrm{L/W}}\left(T_{\mathrm{inj/ros}}\right)}{P_{\mathrm{isp}}} \right]}{\partial T_{\mathrm{inj/ros}}} = \tag{24}$$

$$= \frac{1}{P_{\mathrm{isp}}} \cdot \left\{ \frac{\partial \left[f\left(P_{\mathrm{isp}}, T_{\mathrm{inj/ros}}\right) \right]}{\partial T_{\mathrm{inj/ros}}} \cdot e_{\mathrm{L/W}}\left(T_{\mathrm{inj/ros}}\right) + f\left(P_{\mathrm{isp}}, T_{\mathrm{inj/ros}}\right) \cdot \frac{\partial \left[e_{\mathrm{L/W}}\left(T_{\mathrm{inj/ros}}\right) \right]}{\partial T_{\mathrm{inj/ros}}} \right\}$$

$$\frac{\partial \left[\dfrac{f\left(P_{\mathrm{isp}}, T_{\mathrm{inj/ros}}\right) \cdot e_{\mathrm{L/W}}\left(T_{\mathrm{inj/ros}}\right)}{P_{\mathrm{isp}}} \right]}{\partial P_{\mathrm{isp}}} = \frac{\dfrac{\partial \left[f\left(P_{\mathrm{isp}}, T_{\mathrm{inj/ros}}\right) \right]}{\partial P_{\mathrm{isp}}} \cdot P_{\mathrm{isp}} - f\left(P_{\mathrm{isp}}, T_{\mathrm{inj/ros}}\right)}{P_{\mathrm{isp}}^2} \cdot e_{\mathrm{L/W}}\left(T_{\mathrm{inj/ros}}\right) \tag{25}$$

Deriviranjem izraza (10) po tlaku P_{isp} sljedi:

$$\frac{\partial\left[f\left(T_{\text{inj/ros}}, P_{\text{isp}}\right)\right]}{\partial P_{\text{isp}}} = f\left(T_{\text{inj/ros}}, P_{\text{isp}}\right)\cdot\left[\frac{\alpha\left(T_{\text{inj/ros}}\right)\cdot e_{\text{L/W}}\left(T_{\text{inj/ros}}\right)}{P_{\text{isp}}^2} + \frac{\beta\left(T_{\text{inj/ros}}\right)}{e_{\text{L/W}}\left(T_{\text{inj/ros}}\right)}\right] \tag{26}$$

Deriviranjem izraza (8 i 10) po temperaturi $T_{\text{inj/ros}}$ sljedi:

$$\frac{\partial e_{\text{L/W}}\left(T_{\text{inj/ros}}\right)}{\partial T_{\text{inj/ros}}} = e_{\text{L/W}}\left(T_{\text{inj/ros}}\right)\cdot\left[\sum_{i=0}^{6}(i-2)\cdot a_i\cdot T_{\text{inj/ros}}^{(i-3)} + \frac{a_7}{T_{\text{inj/ros}}}\right] \tag{27}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial\left[f\left(P_{\text{isp}}, T_{\text{inj/ros}}\right)\right]}{\partial T_{\text{inj/ros}}} &= f\left(P_{\text{isp}}, T_{\text{inj/ros}}\right)\cdot\left\{\frac{d\left[\alpha\left(T_{\text{inj/ros}}\right)\right]}{dT_{\text{inj/ros}}}\cdot\left[1-\frac{e_{\text{L/W}}\left(T_{\text{inj/ros}}\right)}{P_{\text{isp}}}\right] - \frac{\alpha\left(T_{\text{inj/ros}}\right)}{P_{\text{isp}}}\cdot\right.\\ &\cdot\frac{\partial\left[e_{\text{L/W}}\left(T_{\text{inj/ros}}\right)\right]}{\partial T_{\text{inj/ros}}} + \frac{d\left[\beta\left(T_{\text{inj/ros}}\right)\right]}{dT_{\text{inj/ros}}}\cdot\left[\frac{P_{\text{isp}}}{e_{\text{L/W}}\left(T_{\text{inj/ros}}\right)}-1\right]\\ &\left.-\beta\left(T_{\text{inj/ros}}\right)\cdot\frac{P_{\text{isp}}}{e_{\text{L/W}}^2\left(T_{\text{inj/ros}}\right)}\cdot\frac{\partial\left[e_{\text{L/W}}\left(T_{\text{inj/ros}}\right)\right]}{\partial T_{\text{inj/ros}}}\right\}\end{aligned} \tag{28}$$

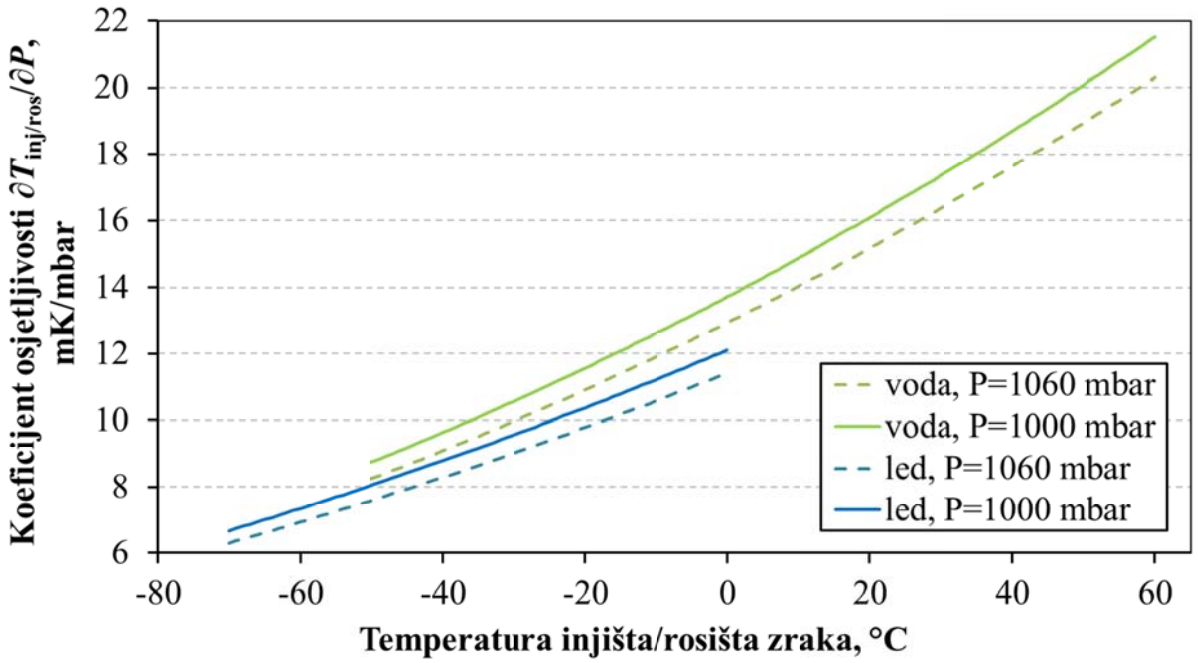
$$\frac{d\left[\alpha\left(T_{\text{inj/ros}}\right)\right]}{dT_{\text{inj/ros}}} = \sum_{i=0}^{3}\left[i\cdot A_i\cdot T_{\text{inj/ros}}^{(i-1)}\right] \tag{29}$$

$$\frac{d\left[\beta\left(T_{\text{inj/ros}}\right)\right]}{dT_{\text{inj/ros}}} = \beta\left(T_{\text{inj/ros}}\right)\cdot\sum_{i=0}^{3}\left[i\cdot B_i\cdot T_{\text{inj/ros}}^{(i-1)}\right] \tag{30}$$

Uvrštavanjem izraza (24) do (30) u izraz (23) sljedi izraz za izračunavanje koeficijenta osjetljivosti temperature injišta/rosišta zraka:

$$\begin{aligned}\frac{\partial T_{\text{inj/ros}}}{\partial P_{\text{isp}}} &= \frac{-1}{P_{\text{isp}}}\cdot\left\{\sum_{i=0}^{3}\left[i\cdot A_i\cdot T_{\text{inj/ros}}^{(i-1)}\right]\cdot\left(1-\frac{e_{\text{L/W}}\left(T_{\text{inj/ros}}\right)}{P_{\text{isp}}}\right) + \left[\sum_{i=0}^{6}(i-2)\cdot g_i\cdot\left(T_{\text{inj/ros}}+273.15\right)^{(i-3)} +\right.\right.\\ &\left.+\frac{g_7}{T_{\text{inj/ros}}+273.15}\right]\cdot\left(1-\beta\left(T_{\text{inj/ros}}\right)\cdot\frac{P_{\text{isp}}}{e_{\text{L/W}}\left(T_{\text{inj/ros}}\right)} - \frac{\alpha\left(T_{\text{inj/ros}}\right)}{P_{\text{isp}}}\cdot e_{\text{L/W}}\left(T_{\text{inj/ros}}\right)\right) + \beta\left(T_{\text{inj/ros}}\right)\cdot\\ &\left.\cdot\sum_{i=0}^{3}\left[i\cdot B_i\cdot T_{\text{inj/ros}}^{(i-1)}\right]\cdot\left(\frac{P_{\text{isp}}}{e_{\text{s}}\left(T_{\text{inj/ros}}\right)}-1\right)\right\}^{-1}\cdot\left\{\left[\frac{\alpha\left(T_{\text{inj/ros}}\right)\cdot e_{\text{s}}\left(T_{\text{inj/ros}}\right)}{P_{\text{isp}}^2} + \frac{\beta\left(T_{\text{inj/ros}}\right)}{e_{\text{s}}\left(T_{\text{inj/ros}}\right)}\right]\cdot P_{\text{isp}} - 1\right\}\end{aligned} \tag{31}$$

Budući da se radi o složenom izrazu, za određivanje koeficijenta osjetljivosti može se koristiti i dijagram na Slici 32.



Slika 32. Dijagram za određivanje koeficijenata osjetljivosti temperature injišta/rosišta o tlaku zraka $\partial T_{\text{inj/ros}} \big/ \partial P$. Dijagram je izrađen za apsolutni tlak 1030 mbar.

Dijagram je izrađen korištenjem izvedene jednadžbe za izračunavanje koeficijenta osjetljivosti. Točnost jednadžbe potvrđena je usporedbom rezultata s certificiranim računalnim programom HumiCalc, američke tvrtke Thunder Scientific koja se bavi razvojem i proizvodnjom instrumenata za mjerenje vlažnosti. Dodatna provjera jednadžbe izvršena je usporedbom s programom za izračun svojstava vlažnog zraka, razvijanom u sklopu predmetnog istraživanja, pri čemu je za pronalaženje koeficijenta osjetljivosti korištena numerička metoda:

$$\frac{\partial T_{\text{inj/ros}}}{\partial P_{\text{sat}}} \approx \left.\frac{\Delta T}{\Delta P}\right|_{\substack{T=T_{\text{inj/ros}} \\ P=P_{\text{sat}}}} \tag{32}$$

4.5 NESIGURNOST REALIZACIJE

Uvrštavanjem izraza (21) i (22) u izraz (20), dobiva se matematički model prikladan za izvođenje jednadžbe za izračun mjerne nesigurnosti realizacije:

$$T_{\text{inj/ros}} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\Bigg\{ T_{\text{T},i}\left(X_{\text{TT},i}\cdot R_{\text{S}}\right) + \Big[X_{\text{TT},i}\cdot\left(C_{\text{RS1}}+C_{\text{RS2}}\right) + \left(C_{\text{XTT1}}+C_{\text{XTT2}}\right)\cdot$$
$$\cdot\left(R_{\text{S}}+C_{\text{RS1}}+C_{\text{RS2}}\right)\Big]\cdot\frac{\partial R_{\text{TT},i}}{\partial T}\Bigg|_{T=T_{\text{T},i}}^{-1} + C_{\text{TT1},i}+C_{\text{TT2},i}+C_{\text{TT3},i}+C_{\text{TT4},i}+C_{\text{TT5},i}\Bigg\} + \tag{33}$$
$$+\sum_{j=1}^{4}C_{\text{sat},j}+C_{\text{kup,GRAD}}+\left[\left(P_{\text{isp}}+\sum_{k=1}^{5}C_{\text{Pisp},k}\right)-\left(P_{\text{sat}}+\sum_{k=1}^{5}C_{\text{Psat},k}\right)\right]\cdot\left.\frac{\partial T_{\text{inj/ros}}}{\partial P}\right|_{P=P_{\text{isp}}}$$

Postupci određivanja koeficijenata osjetljivosti $\left(\frac{\partial R_{\text{TT},i}}{\partial T}\right)\Big|_{T=T_{T,i}}^{-1}$ za pojedini termometar opisani su u poglavljima 4.8.1 i 4.9.1.

Model za izračun nesigurnosti realizacije dobiva se, prema [31], primjenom izraza (34) na model (33).

$$u_c^2(y)=\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i)+2\cdot\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N}\left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2\cdot\left(\frac{\partial y}{\partial x_j}\right)^2\cdot r(x_i,x_j)\cdot u^2(x_i)\cdot u^2(x_j) \tag{34}$$

gdje je:

$u_c(y)$ - standardna nesigurnost mjerene veličine

$u(x_i)$ - standardna nesigurnost pojedine (*i*-te) utjecajne veličine

$\frac{\partial y}{\partial x_i}$ - koeficijent osjetljivosti koji nam govori kolika je promjena mjerene veličine s malom promjenom i-te utjecajne veličine

$r(x_i, x_j)$ -koeficijenti korelacije između utjecajnih veličina

U slučaju kada su dvije utjecajne veličine međusobno neovisne, koeficijent korelacije iznosi 0, a u suprotnom mu se vrijednost može nalaziti u granicama od -1 do 1. Kod realizacije injišta/rosišta ovi su međusobni utjecaji slabi ili ih je nemoguće izmjeriti. Iako je u nekim slučajevima *r* manji od nule, njegovim bi određivanjem mogli smanjiti ukupnu nesigurnost realizacije. Budući da bi to obično zahtijevalo opsežno dodatno istraživanje, u praksi se obično poseže za konzervativnom procjenom ove vrijednosti.

Matematički model za izračun nesigurnosti realizacije temperature injišta/rosišta zraka pomoću LRS-a:

$$
\begin{aligned}
u_c^2\left(T_{\text{inj/ros}}\right) = \frac{1}{n^2}\sum_{i=1}^{n}\Bigg\{ & \Bigg[\left[u^2\left(X_{\text{TT},i}\right)+u^2\left(C_{\text{XTT1}}\right)+u^2\left(C_{\text{XTT2}}\right)\right]\cdot\left(R_{\text{S}}+C_{\text{RS1}}+C_{\text{RS2}}\right)^2 + \\
& +\left[u^2\left(R_{\text{S}}\right)+u^2\left(C_{\text{RS1}}\right)+u^2\left(C_{\text{RS2}}\right)\right]\cdot\left(X_{\text{TT},i}+C_{\text{XTT1}}+C_{\text{XTT2}}\right)^2 \Bigg]\cdot\left.\frac{\partial R_{\text{TT},i}}{\partial T}\right|_{T=T_{\text{T},i}}^{-2} + \\
& +u^2\left(C_{\text{TT1},i}\right)+u^2\left(C_{\text{TT2},i}\right)+u^2\left(C_{\text{TT3},i}\right)+u^2\left(C_{\text{TT4},i}\right)+u^2\left(C_{\text{TT5},i}\right)\Bigg\}+\sum_{j=1}^{4}u^2\left(C_{\text{sat},j}\right)+ \\
& +u^2\left(C_{\text{kup,GRAD}}\right)+\left[\left(u^2\left(P_{\text{isp}}\right)+\sum_{k=1}^{5}u^2\left(C_{\text{Pisp},k}\right)\right)-\left(u^2\left(P_{\text{sat}}\right)+\sum_{k=1}^{5}u^2\left(C_{\text{Psat},k}\right)\right)\right]\cdot\left.\frac{\partial T_{\text{inj/ros}}}{\partial P}\right|_{P=P_{\text{isp}}}^{2}
\end{aligned}
\tag{35}
$$

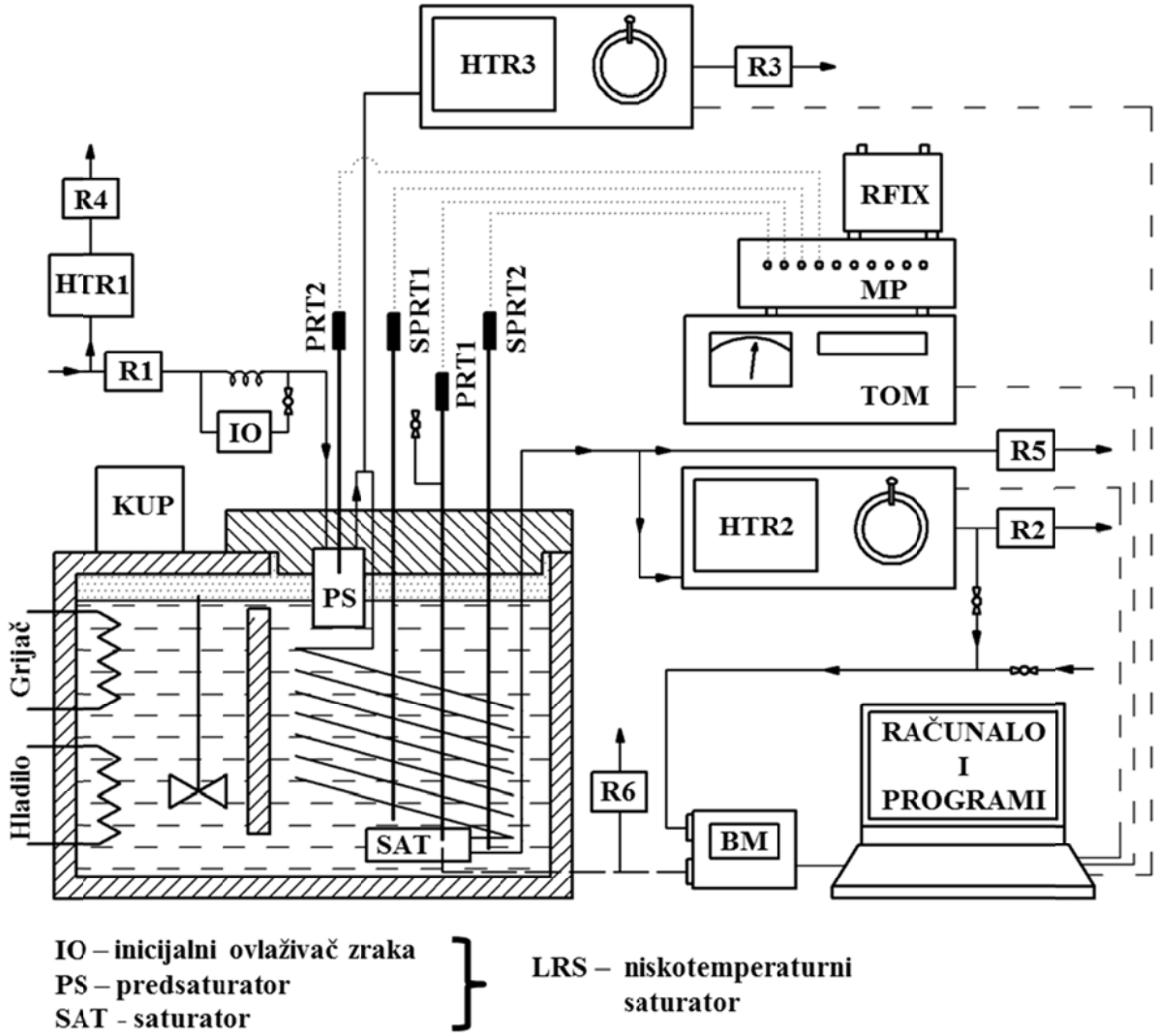
Vrijednosti potrebnih pojedinačnih standardnih nesigurnosti $u(X)$ utvrđene su eksperimentalno a postupak i rezultati ispitivanja dani su u nastavku. Iznosi komponenata nesigurnosti, čije su vrijednosti preuzete iz tehničkih karakteristika proizvođača ili pripadnih izvješća o ispitivanju (provedenih izvan LPM-a), dani su uz opis instrumenata i opreme (poglavlje 3). Radi jednostavnijeg pronalaženja, sve sastavnice nesigurnosti otisnute su masnim fontom („bold“). Ukupne nesigurnost realizacije za pojedina injišta/rosišta dane su u budžetu nesigurnosti (Tablica 25.).

4.6 Ispitivanje karakteristika saturatora

Inicijalno ispitivanje karakteristika saturatora izvršeno je u MIKES-u, odmah nakon izgradnje kako bi se utvrdila njegova primjenjivost za sastavljanje primarnog generatora vlažnosti. Zbog razlika u opremi i medijima korištenim za vrijeme ispitivanja generatora u MIKES-u i opreme korištene u LPM-u (termometrijske kupke, termometara, termometrijskih otpornih mostova, mjerila tlaka, sustava za pripremu zraka, korištene voda i ostalo) te dodatnih konstrukcijskih zahvata na saturatoru provedenih nakon inicijalnog ispitivanja, postojala je opravdana sumnja u upotrebljivost rezultata ispitivanja dobivenih u MIKES-u na sustav za realizaciju ljestvice u LPM-u. Iz navedenih razloga, u LPM-u su ponovno provedeni postupci ispitivanja saturatora te je izvršena usporedba rezultata dobivenih u oba laboratorija. Dio metoda korištenih za ispitivanje opisan je u [39]. Na temelju rezultata ispitivanja procijenjena je nesigurnost zbog učinkovitosti saturatora. Uz navedena ispitivanja, analizirana je i učinkovitost inicijalnog ovlaživača te predsaturatora.

4.6.1 Mjerna linija za ispitivanje saturatora

Shematski prikaz mjerne linije za ispitivanje LRS-a s popisom, svrhom i osnovnim karakteristikama opreme korištene u oba laboratorija dani su na Slici 33. i u Tablici 10.



Slika 33. Shematski prikaz mjerne linije za ispitivanje LRS-a.

Za vrijeme mjerenja provedenih u oba laboratorija (MIKES i LPM), termometar za mjerenje temperature u unutrašnjosti komore saturatora (PRT1) bio je postavljen u direktan kontakt s vodom/ledom, u zoni od 0 mm do 5 mm ispod površine leda/vode (Slika 10.). Unutar navedene zone aksijalni temperaturni gradijenti nalazili su se u granicama od 3 mK (kod temperature 10 °C) do 15 mK (kod temperature -70 °C). Maksimalne razlike između temperature vode/leda i temperature zraka koji struji iznad te površine iznosile su od 8 mK (kod temperature 10 °C) do 20 mK (kod temperature -70 °C).

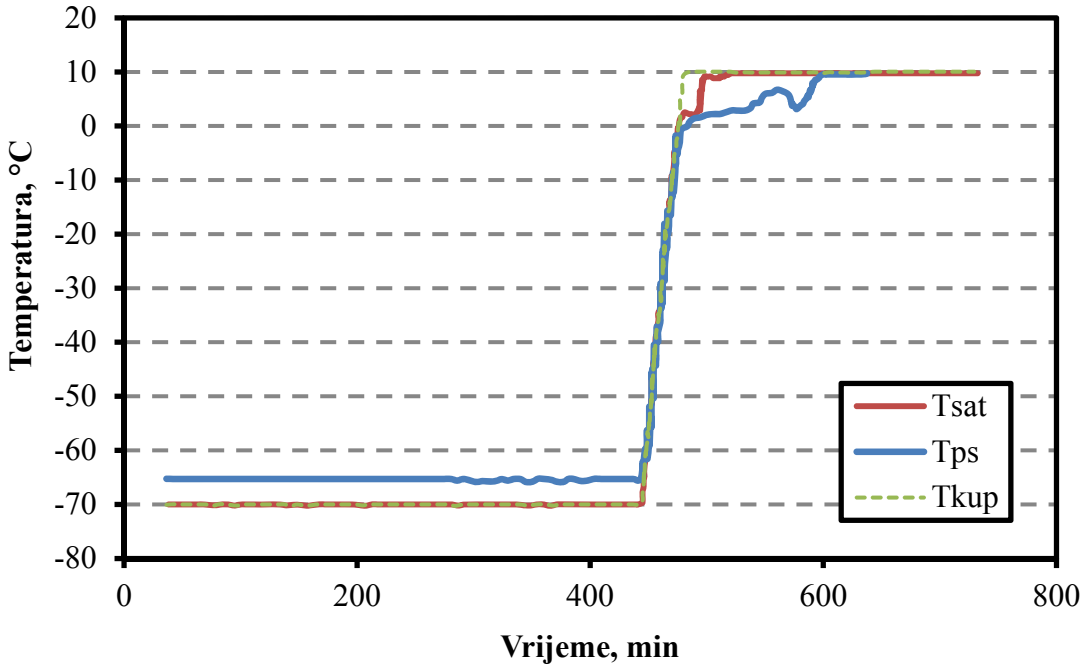
Tablica 10. Popis opreme korištene za ispitivanje karakteristika LRS-a u MIKES-u i LPM-u.

Mjerna oprema	Oznaka na Slici 33.	Karakteristika	**MIKES**	**LPM**
Termometrijska kupka	KUP	Proizvođač i model	Lauda, RUK-90	Kambič, OB-50 LT
		Radni volumen	Širina x Dužina x Visina: 282 x 257 x 220 mm	Promjer x Visina: Ø320 x 430 mm
		Medij	Etanol, 96%	Etanol, 96%
		Stabilnost temperature	0.03 °C (pri -70 °C) do 0.05 °C	0.003 do 0.009 °C
Termometri izvan komore saturatora	SPRT1 i SPRT2	Proizvođač i model	Pentronic	Hart Scientific, 5628
		Nominalni otpor	PT100	PT25.5
		Promjer	2.2 mm	6.4 mm
		Broj korištenih termometara	4	2
Termometar u glavnoj saturacijskoj komori	PRT1	Proizvođač i model	Hart Scientific, Palmic B	Wika, TR40
		Nominalni otpor	PT100	PT100
		Dimenzije (promjer x dužina)	Ø1.6 x 200 mm	Ø3.0 x 500 mm
Termometar u predsaturatoru	PRT2	Proizvođač i model	Hart Scientific, Palmic A	Wika, TR40
		Nominalni otpor	PT100	PT100
		Dimenzije (promjer x dužina)	1.6 x 200 mm	3.0 x 300 mm
Termometrijski otporni most	TOM	Proizvođač i model	ASL, F700	ASL, F700
		Rezolucija (omjer)	1 ppm	1 ppm
		Deklarirana točnost	0.5 ppm ili 1 znamenka	0.5 ppm ili 1 znamenka
Multipleksor	MP	Proizvođač i model	ASL, SB158	ASL, SB158
		Broj kanala	10	10
Etalonski fiksni otpornik	R_{FIX}	Proizvođač i model	Tinsley, 5685A	Tinsley, 5685A
		Nominalni otpor	100 Ω	100 Ω
		Tip	Wilkins	Wilkins
Barometar	BM	Proizvođač i model	Vaisala, PTB220	Vaisala, PTB330
		Rezolucija	1 Pa	1 Pa
		Deklarirana točnost	±15 Pa	±15 Pa
Higrometar točke rose na izlazu iz saturatora	HTR2	Proizvođač i model	MBW, 373LX	MBW, 373L
		Vrsta osjetnika	Hlađeno zrcalo	Hlađeno zrcalo
		Mjerno područje	-95 °C do 20 °C	-75 °C do 20 °C
		Deklarirana točnost	< ± 0.1 °C	< ± 0.1 °C
Higrometar točke rose na izlazu iz predsaturatora	HTR3	Proizvođač i model	MBW, DP3-D-BCS-III	MBW, 373LHX
		Vrsta osjetnika	Hlađeno zrcalo	Hlađeno zrcalo
		Mjerno područje	-75 °C do 20 °C	-75 °C do 95 °C
		Deklarirana točnost	< ± 0.1 °C	< ± 0.1 °C

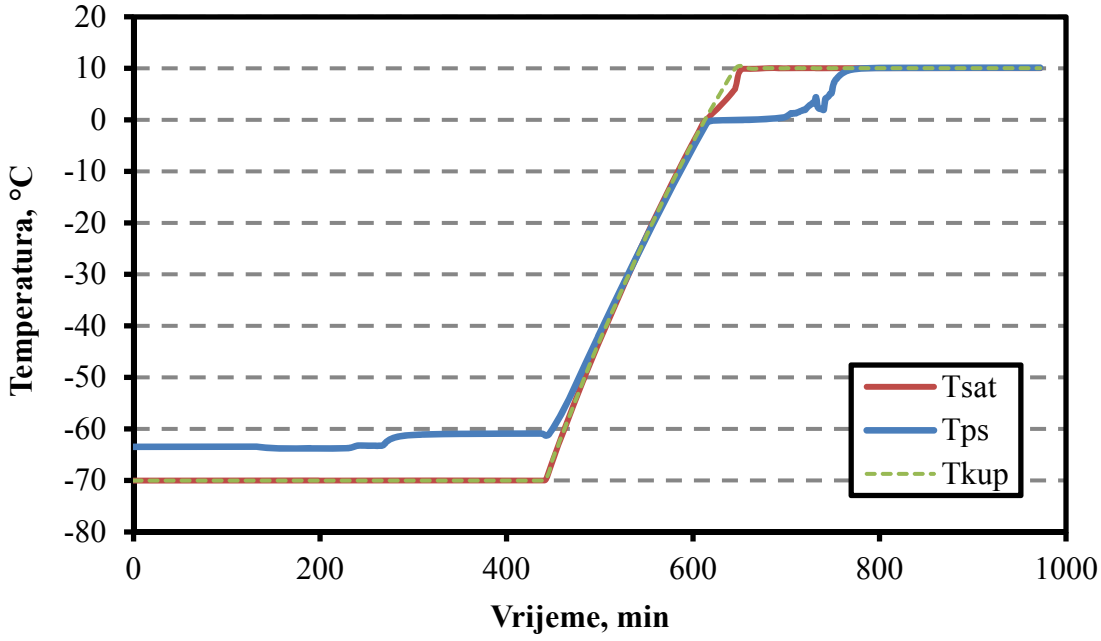
Higrometar točke rose (HTR1), služi za određivanje injišta/rosišta zraka na ulazu u saturator. Cijev s rotametrom R5 (*bypass*) omogućava promjenu ukupnog protoka zraka kroz LRS uz istovremeno zadržavanje konstantnog protoka kroz higrometar točke rose (HTR2). Rotametar (R6) je korišten za ispiranje cijevi za mjerenje tlaka u komori saturatora prilikom hlađenja LRS-a kod upotrebe u donjem dijelu radnog područja saturatora. Na ovaj način se iz cijevi uklanja zaostala vlaga, te sprječava stvaranje ledenog čepa. Nakon utvrđivanja stabilnih očitanja injišta/rosišta zraka na izlazu iz generatora, ventil rotametra se zatvara.

4.6.2 Ispitivanje predsaturatora

Karakteristike predsaturatora ispitane su simultanim mjerenjem temperature unutar radnog prostora predsaturatora, temperature kupke i temperature unutar radnog prostora glavne saturacijske komore. Cilj ispitivanja bio je odrediti razliku između temperature u predsaturatoru i temperatura alkohola u kupki i glavne saturacijske komore. Kako bi saturator ispravno radio, temperatura predsaturatora morala bi biti viša od temperature glavne saturacijske komore. Ispitivanjem kod radne temperature -70 °C, utvrđena temperatura predsaturatora (T_{ps}) u MIKES-u bila je barem 5 °C viša od temperature saturatora (T_{sat}), dok je u LPM-u razlika temperatura iznosila najmanje 6 °C(Slike 34. i 35.). Za vrijeme ispitivanja na radnoj temperaturi 10 °C, razlika temperatura predsaturatora i saturatora bila je u oba laboratorija znatno niža i kretala se u granicama između 0.1 °C i 0.2 °C. Povećanje protoka zraka kroz predsaturator s 0.5 $L \cdot min^{-1}$ na 2 $L \cdot min^{-1}$ za vrijeme ispitivanja u MIKES-u uzrokuje povećanje temperature predsaturatora od otprilike 0.4 °C. Za vrijeme ispitivanja u LPM-u, povećanje protoka zraka s 0.7 $L \cdot min^{-1}$ na 2.6 $L \cdot min^{-1}$ uzrokovalo je povišenje temperature predsaturatora od 2.5 °C. Iako protok zraka ima znatan utjecaj na temperaturu predsaturatora, performanse generatora nisu narušene sve dok je glavna saturacijska komora dovoljno učinkovita da može kompenzirati ove promjene.



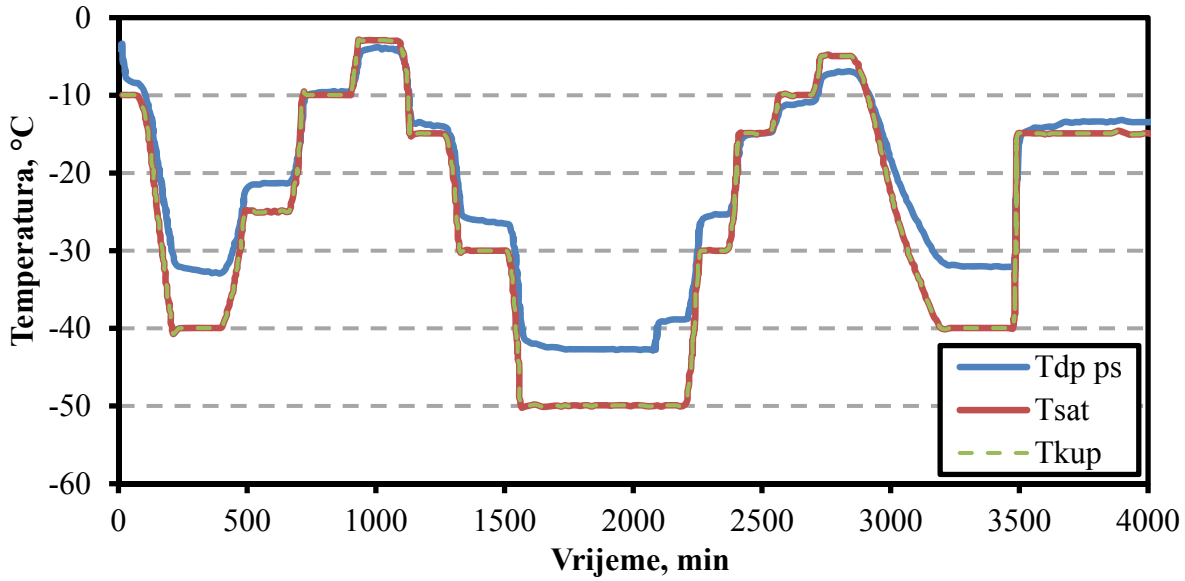
Slika 34. Rezultati ispitivanja temperature predsaturatora u MIKES-u.



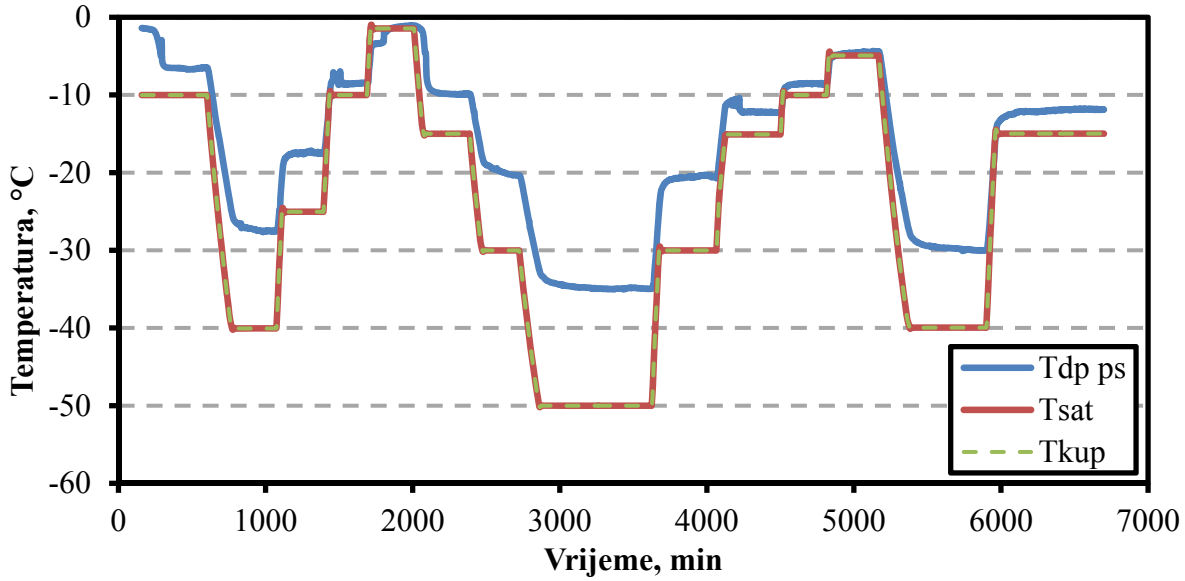
Slika 35. Rezultati ispitivanja temperature predsaturatora u LPM-u.

Na Slikama 34. i 35. lako se može prepoznati proces taljenja leda u komorama saturatora i predsaturatora. Iz dijagrama je vidljivo da pri radnoj temperaturi generatora od 10 °C taljenje leda u komori saturatora traje između 40 minuta (mjerenje u MIKES-u) i sat vremena (mjerenje u LPM-u). Taljenje leda u komori predsaturatora u istim uvjetima traje između 2 h (mjerenje u MIKES-u) i 3 h (mjerenje u LPM-u).

Učinkovitost predsaturatora ispitana je mjerenjem injišta/rosišta zraka na njegovom izlazu, pri protocima koji su se kretali u granicama 0.5 $L \cdot min^{-1}$ i 2.5 $L \cdot min^{-1}$. Prvi set mjerenja proveden je bez inicijalnog ovlaživanja zraka (prije ulaska u predsaturator), a rezultati mjerenja u MIKES-u i LPM-u prikazani su na Slikama 36. i 37.



Slika 36. Rezultati ispitivanja učinkovitosti predsaturatora u MIKES-u.



Slika 37. Rezultati ispitivanja učinkovitosti predsaturatora u LPM-u.

Iz slika je vidljivo da su za vrijeme ispitivanja u LPM-u injišta zraka na izlazu iz predsaturatora bila znatno viša nego za vrijeme ispitivanja u MIKES-u (za danu radnu temperaturu saturatora odnosno kupke). Izmjerena razlika posljedica je razlika u injištu zraka

za napajanje saturatora u MIKES-u i LPM-u. Injište zraka za napajanje generatora u MIKES-u kretalo se u granicama između -55 °C i -70 °C dok je u LPM-u injište bilo znatno više a kretalo se u granicama između -35 °C i -40 °C. Rezultati ispitivanja u MIKES-u pokazuju da je inicijalno ovlaživanje zraka potrebno pri radnim temperaturama generatora iznad -15 °C dok je u LPM-u ova temperaturna granica nešto viša i iznosi -10 °C.

Završno ispitivanje kombinacije inicijalnog ovlaživača i predsaturatora izvršeno je mjerenjem injišta zraka na izlazu iz predsaturatora, pri različitim protocima zraka kroz saturator. Inicijalni ovlaživač je isključen na temperaturi -70 °C dok je na ostalim temperaturama ispitivanja bio uključen. Rezultati ispitivanja prikazani su u Tablici 11.

Tablica 11. Učinkovitost predsaturatora u kombinaciji s inicijalnim ovlaživačem.

Laboratorij	Redni broj mjerenja	Protok zraka kroz LRS	Temperatura kupke	Temperatura komore saturatora	Injište/rosište zraka na izlazu iz predsaturatora
		($L \cdot min^{-1}$)	(°C)	(°C)	(°C)
MIKES	1	1.3	-69.963	-69.970	-65.444
	2	2.3	-69.953	-69.966	-69.601
	3	2.4	-4.938	-4.926	8.165
	4	1.2	-4.949	-4.934	7.223
	5	1.2	10.084	10.100	7.182
	6	2.2	10.134	10.087	8.729
LPM	1	1.5	-70.016	-70.009	-45.087
	2	2.3	-70.014	-70.009	-44.761
	3	2.4	-5.011	-5.015	4.945
	4	1.2	-5.011	-5.014	3.447
	5	1.2	10.041	10.039	11.767
	6	2.2	10.045	10.042	10.404

Rezultati ispitivanja u oba laboratorija pokazuju da protoci zraka kroz saturator do 2.4 $L \cdot min^{-1}$ nisu imali utjecaj na razliku temperatura alkohola u kupki i komore saturatora niti na injište/rosište zraka na izlazu iz saturatora. Također se može vidjeti da na radnoj temperaturi -70 °C, predsaturator u LPM-u zasićuje zrak na znatno više injište/rosište nego za vrijeme ispitivanja u MIKES-u, što je ponovno posljedica razlike u injištu/rosištu zraka na ulazu u saturator. Iz izvedenih testova moguće je zaključiti da je predsaturator (u kombinaciji s inicijalnim ovlaživačem kad je potreban) dovoljno učinkovit za ovlaživanje suhog zraka do rosišta (9 ± 2) °C pri protocima do (2.3 ± 0.3) $L \cdot min^{-1}$. Neuobičajena promjena temperature kupke za vrijeme mjerenja u MIKES-u pri 10 °C posljedica je temperaturne regulacije kupke,

a ne povećanja protoka zraka kroz generator. Iz rezultata provedenih testova može se zaključiti da je predsaturator u kombinaciji s inicijalnim ovlaživačem dovoljno učinkovit za ovlaživanje suhog zraka do temperature rosišta od 9 ± 2 °C, pri protocima do 2.3 ± 0.3 $L \cdot min^{-1}$.

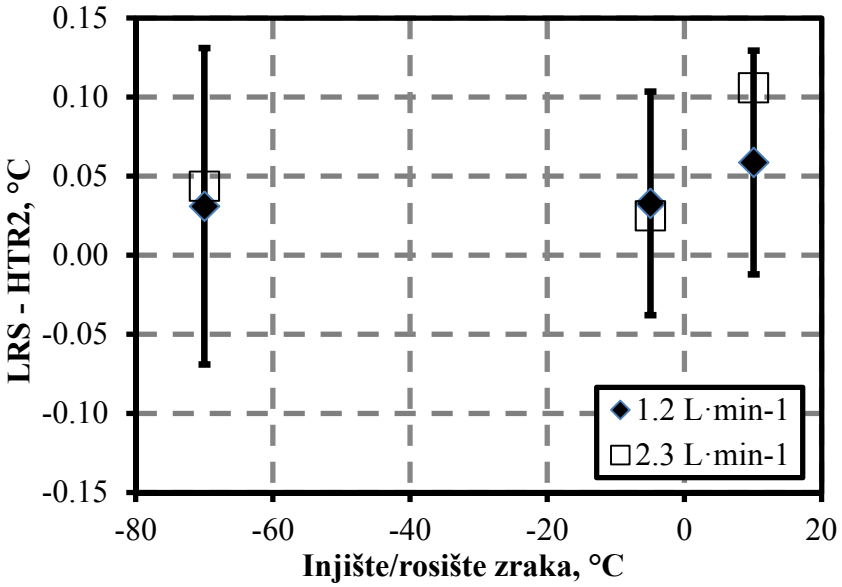
4.6.3 Ispitivanje učinkovitosti saturatora

Saturator mora biti dovoljno učinkovit da osigura potpuno zasićivanje ulaznog zraka na željenu temperaturu injišta/rosišta, pri protoku koji je dovoljan za umjeravanje najmanje jednog higrometra točke rose. Zrak prilikom prolaska kroz saturator mora preuzeti vodu ili otpustiti višak vodene pare, kako bi injište/rosište generiranog zraka bilo jednako temperaturi saturatora odnosno temperaturi radne tekućine kupke.

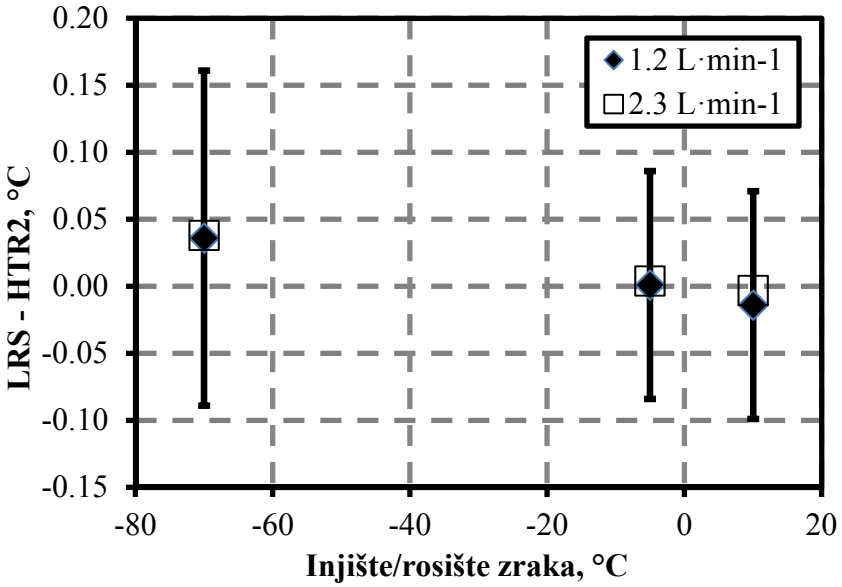
Ispitivanje učinkovitosti saturatora izvršeno je mjerenjem injišta/rosišta zraka na njegovom izlazu, pri različitim radnim temperaturama i različitim protocima zraka kroz saturator. Za mjerenje injišta/rosišta korišten je precizni higrometar točke rose (HTR2). Da bi se kroz higrometar osigurao konstantan protok zraka, neovisno o protoku kroz saturator, dio zraka se sa izlaza saturatora odvodi preko cijevi povezane paralelno s higrometrom (*bypass*). Regulacija protoka u paralelnoj cijevi vrši se pomoću rotametra s finim igličastim ventilom (R5). Za vrijeme ovog ispitivanja, u LPM-u su s mjerne linije uklonjeni higrometar (HTR3) i termometar (PRT2) za praćenje injišta/rosišta i temperature predsaturatora.

Iz rezultata dobivenih ovim ispitivanjem nije moguće identificirati postojanje znatnijeg utjecaja protoka na vrijednost realiziranog injišta/rosišta zraka, osim na najvišoj radnoj temperaturi prilikom ispitivanja u MIKES-u. Za promjenu protoka zraka s 1.2 $L \cdot min^{-1}$ na 2.3 $L \cdot min^{-1}$, promjena pripadne temperature injišta/rosišta bila je manja od 3 mK (Slike 38. i 39.). Iznimku predstavlja ispitivanje provedeno u MIKES-u, gdje je na najvišoj radnoj temperaturi razlika iznosila 23 mK. Standardna nesigurnost zbog učinkovitosti saturatora $\boldsymbol{u(C_{sat,UČIN})}$ **iznosila je 18 mK do 22 mK (za injište -70 °C),** a određena je na temelju najveće utvrđene promjene injišta/rosišta s promjenom protoka (u LPM-u), pod pretpostavkom pravokutne razdiobe. Pritom su u obzir uzete i nesigurnosti zbog utjecaja nestabilnosti instrumenata i opreme korištene za određivanje realiziranog injišta/rosišta, te procijenjeni utjecaj cijevi i površina u kontaktu s generiranim zrakom između komore saturatora i ispitivanog higrometra. Rezultati ispitivanja provedenih u oba laboratorija, MIKES-u i LPM-u, pokazuju da je učinkovitost zasićivanja dovoljna kada se generator koristi u temperaturnom području između -70 °C i 5 °C, pri protocima zraka između 1 $L \cdot min^{-1}$ i 2.5 $L \cdot min^{-1}$. Na radnoj temperaturi 10 °C, ispitivanje u MIKES-u pokazuje da je generator

učinkovit jedino pri protocima nižim od 1 L·min^{-1}, dok je u LPM-u saturator ispravno radio i do protoka od 2.5 L·min^{-1}.



Slika 38. Razlika injišta/rosišta zraka dobivenih na temelju očitanja temperature i tlaka LRS-a i vrijednosti izmjerene pomoću preciznog higrometra točke rose (HTR2), za vrijeme ispitivanja u MIKES-u. Krilca prikazuju proširenu nesigurnost (k=2) mjerenja, koja uključuje nesigurnost realizacije kao i nesigurnost higrometra.



Slika 39. Razlike injišta/rosišta zraka dobivenih na temelju očitanja temperature i tlaka LRS-a i vrijednosti izmjerene pomoću preciznog higrometra točke rose (HTR2), za vrijeme ispitivanja u LPM-u. Krilca prikazuju proširenu nesigurnost (k=2) mjerenja, koja uključuje nesigurnost realizacije kao i nesigurnost higrometra.

S obzirom na to da su oba korištena higrometra (HTR2), umjerena pomoću primarnog generatora u MIKES-u, rezultati ovog ispitivanja mogu se iskoristiti i za grubu usporedbu realizacija u MIKES-u i LPM-u.

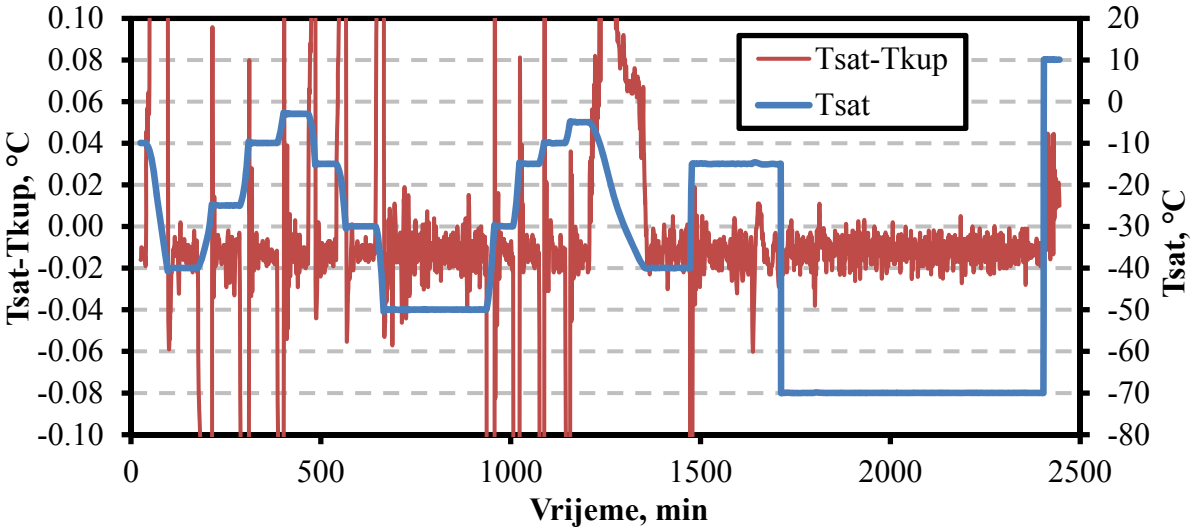
Proširena mjerna nesigurnost usporedbe generatora LPM-a i primarnog generatora u MIKES-u iznosila je 0.21 °C pri temperaturi -70 °C i 0.07 °C pri ostalim temperaturama. Proširena mjerna nesigurnost usporedbe generatora s higrometrom točke rose u LPM-u procijenjena je na 0.21 °C na temperaturi -70 °C i na 0.085 °C pri ostalim temperaturnim točkama.

Procjene mjernih nesigurnosti uključivale su:

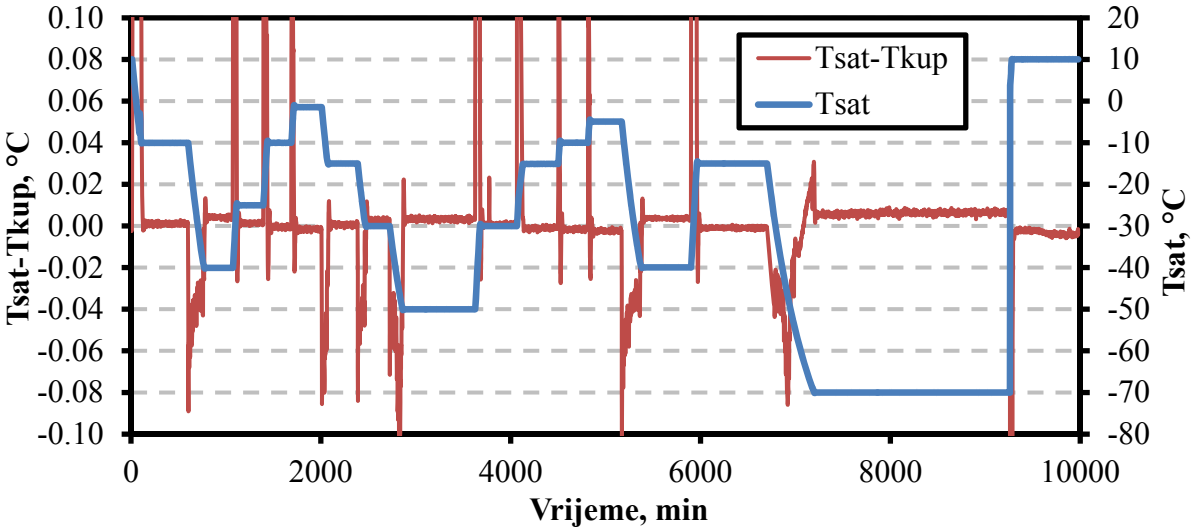
- nelinearnost higrometra točke rose,
- ponovljivost higrometra točke rose,
- ponovljivost rezultata s različitim protocima u cijelom promatranom temperaturnom području,
- rezoluciju higrometra točke rose,
- devijaciju temperature saturatora pri svakoj temperaturnoj točci mjerenja i
- korelaciju između očitanja higrometra točke rose i temperature saturatora pri svakoj temperaturnoj točci mjerenja.

Kako bi se utvrdilo vrijeme odziva saturatora nakon promjene radne temperature kupke, izmjerene su razlike temperatura unutrašnjosti glavne saturacijske komore i radne tekućine kupke. Razlika ovih temperatura također ukazuje na razinu toplinske neravnoteže, odnosno temperaturnih gradijenata u komori saturatora. Testovi provedeni u MIKES-u pokazuju da je u svakoj temperaturnoj točci razlika ovih temperatura bila manja od ±0.02 °C nakon stabilizacije temperature kupke (Slika 40.). Za vrijeme ispitivanja u LPM-u, temperaturna razlika iznosila je manje od ±0.01 °C (Slika 41.).

Rezultati ispitivanja provedenih u oba laboratorija pokazuju da su, unatoč razlikama u uvjetima ispitivanja i korištenim instrumentima/opremi, performanse generatora ostale gotovo nepromijenjene. Oba laboratorija donijela su zaključak da je LRS dovoljno učinkovit za primarnu realizaciju ljestvice u predmetnom temperaturnom području, pri protocima zraka u granicama između 1.0 $L \cdot min^{-1}$ i 2.5 $L \cdot min^{-1}$. Također je pokazano kako značajne razlike u učinkovitosti predsaturatora nisu imale utjecaj na ukupne performanse generatora.



Slika 40. Razlike temperatura izmjerenih unutar komore saturatora i temperatura radne tekućine kupke u blizini komore saturatora, za vrijeme ispitivanja u MIKES-u. Temperatura kupke prikazana je debelom plavom linijom na sekundarnoj ordinate (desno).



Slika 41. Razlike temperatura izmjerenih unutar komore saturatora i temperatura radne tekućine kupke u blizini komore saturatora, za vrijeme ispitivanja u LPM-u. Temperatura kupke prikazana je debelom plavom linijom na sekundarnoj ordinate (desno).

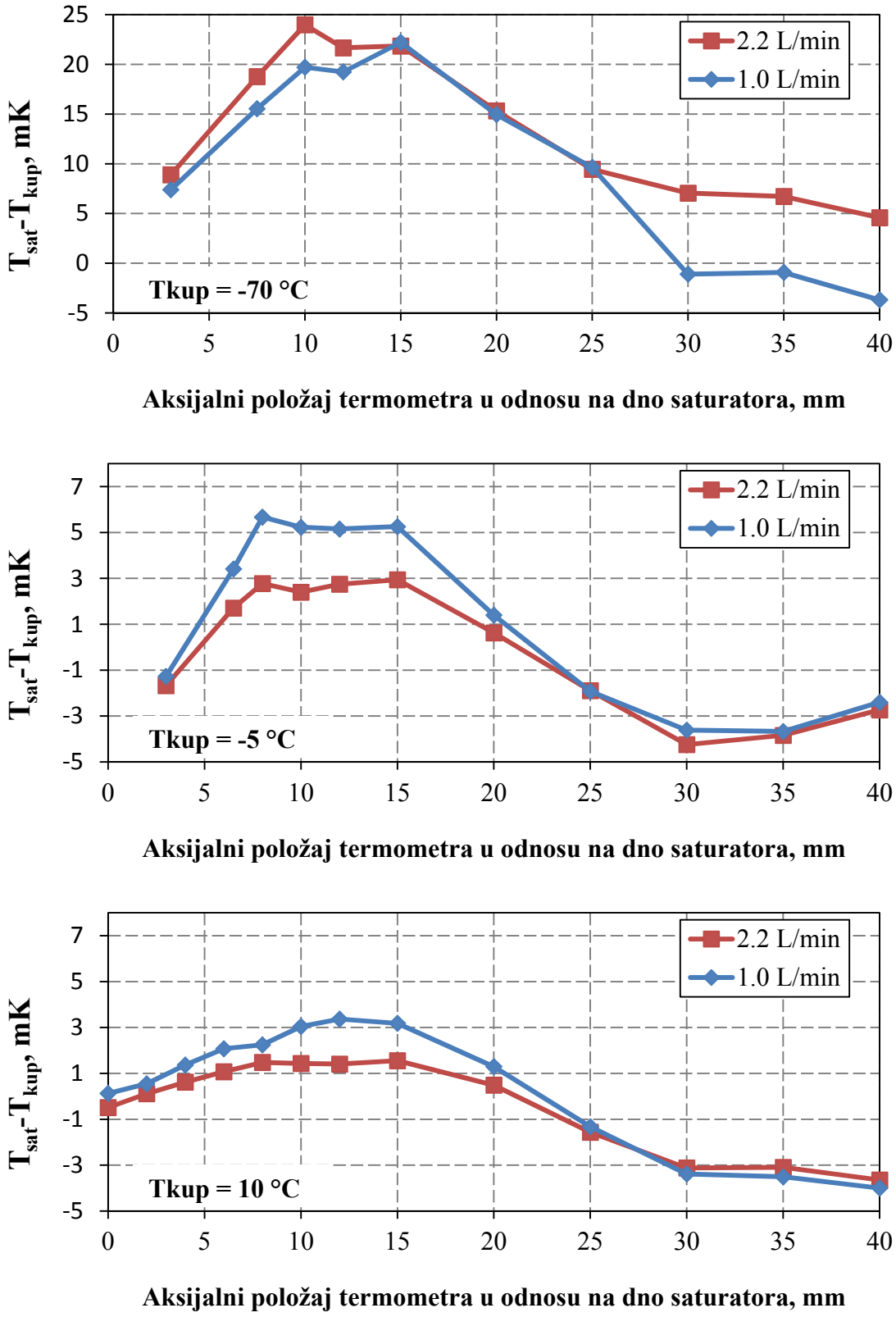
Pad tlaka između komore saturatora i izlazne cijevi iz generatora, pri protocima zraka nižim od 3 $L \cdot min^{-1}$, procijenjen je na manje od 10 Pa u oba laboratorija (MIKES-u I LPM-u).

4.6.4 Ispitivanje aksijalnih temperaturnih gradijenata u komori saturatora

Za mjerenje aksijalnih gradijenata korištena su tri termometra od kojih je jedan postavljen u komoru saturatora dok su preostala dva postavljena u radnoj tekućini kupke. Mjerenje je izvršeno aksijalnim pomicanjem termometra u komori dok su termometri u kupki za vrijeme cijelog mjerenja ostali na istoj poziciji. Aksijalni gradijenti su zatim izračunati na temelju razlike temperature saturatora i temperature kupke. Na ovaj se način izbjeglo nastajanje pogreške zbog vremenske nestabilnosti temperature kupke. Ispitivanje je izvršeno u temperaturnim točkama -70 °C, -5 °C i 10 °C pri protocima zraka od 1 $L \cdot min^{-1}$ i 2.2 $L \cdot min^{-1}$.

Pomicanje termometra vršilo se u koracima od 2 do 5 mm. Koraci od 2 mm korišteni su u blizini slobodne površine vode/leda. U svakoj temperaturnoj točci izvršeno je minimalno 12 očitanja temperature. Prilikom mjerenja temperature leda, komora saturatora je najprije zagrijana iznad ledišta vode te je određeno vrijeme ostavljena na temperaturi 20 °C (tipično 2h). Ovime se osiguralo potpuno taljenje leda u komori i omogućilo postavljanje termometra na željenu visinu u odnosu na dno posude. Nakon postavljanja termometra, komora je ohlađena na željenu temperaturu mjerenja. Kako bi se omogućilo mjerenje temperature leda u temperaturnoj točci -5 °C, potrebno je spriječiti pojavu pothlađene vode u komori. U tu je svrhu komora najprije ohlađena na -40 °C, nakon čega joj je temperatura postepeno povišena.

Rezultati ispitivanja u pojedinoj temperaturnoj točci i pri pojedinom protoku zraka prikazani su na Slici 42. Na prikazanim dijagramima moguće je uočiti da je termometar u položaju 20 mm od dna komore saturatora u svim ispitnim temperaturnim točkama i pri svim ispitnim protocima mjerio otprilike srednju vrijednost temperature saturatora, u odnosu na temperature izmjerene na ostalim vertikalnim položajima.



Slika 42. Grafički prikaz rezultata ispitivanja aksijalnih gradijenata u komori saturatora u temperaturnim točkama -70 °C, -5 °C i 10 °C, pri protocima 1.0 L·min^{-1} i 2.2 L·min^{-1}.

Nesigurnosti mjerenja temperature zbog vertikalnih gradijenata u komori saturatora dobivene su korištenjem izraza (36) i (37):

$$T_{\mathrm{kup},i} = \frac{\overline{T_{\mathrm{kup,T1}}} + \overline{T_{\mathrm{kup,T2}}}}{2} \tag{36}$$

$$u\left(C_{\mathrm{sat,GRAD}}\right) = \frac{\left|\max\left[T_{\mathrm{sat},i} + a_{\mathrm{sat}} - \left(T_{\mathrm{kup},i} - a_{\mathrm{kup}}\right)\right] - \min\left[T_{\mathrm{sat},i} - a_{\mathrm{sat}} - \left(T_{\mathrm{kup},i} + a_{\mathrm{kup}}\right)\right]\right|}{2\sqrt{3}} \tag{37}$$

gdje je:

$\overline{T_{\mathrm{kup,T}j}}$ - srednja vrijednost najmanje deset očitanja temperature kupke pomoću j-tog termometra T_j, postavljenog u blizini komore saturatora

$T_{\mathrm{kup},i}$ - srednja vrijednost najmanje deset očitanja temperature kupke

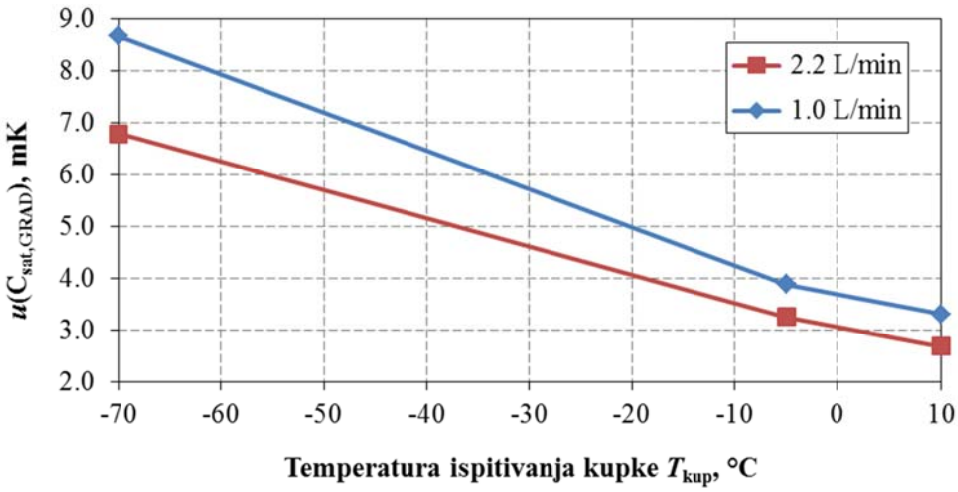
$T_{\mathrm{sat},i}$ - srednja vrijednost temperature izmjerene u komori saturatora

i - indeks vertikalnog položaja termometra u odnosu na dno komore saturatora (u jednoj temperaturnoj točci pri jednom protoku zraka kroz komoru, i=1 za 2 mm itd.)

a_{sat} , a_{kup} - granice pogreške mjerenja temperatura saturatora i kupke zbog kratkoročne stabilnosti korištene opreme (mosta, etalonskog otpornika i termometara)

$u\left(C_{\mathrm{sat,GRAD}}\right)$ - standardna nesigurnost temperature u komori saturatora zbog postojanja aksijalnih temperaturnih gradijenata

Grafički prikaz standardnih nesigurnosti u ovisnosti o temperaturi kupke i protoku zraka kroz saturator dan je na Slici 43:



Slika 43. Standardna nesigurnost mjerenja temperature u komori saturatora zbog postojanja vertikalnih temperaturnih gradijenata.

4.6.5 Ispitivanje stabilnosti tlaka u komori saturatora i u blizini osjetnika ispitivanog higrometra točke rose

Ispitivanje vremenske stabilnosti tlaka izvršeno je pri različitim temperaturama realizacije injišta/rosišta i pri različitim protocima zraka kroz saturator. Pomoću digitalnog barometra (BM) izvršena su simultana mjerenja tlaka u komori saturatora te na izlaznoj cijevi higrometra (HTR2) (Slika 33.). Cilj ispitivanja je utvrditi razlike maksimalnog i minimalnog tlaka u periodu od 1 h, za pojedine uvjete realizacije. Očitanja barometra vršena su u vremenskim razmacima od jedne minute. Rezultati ispitivanja prikazani su u Tablici 12., a koriste se za utvrđivanje utjecaja stabilnosti tlaka na ukupnu nesigurnost realizacije.

Tablica 12. Rezultati ispitivanja stabilnosti tlaka u komori saturatora i u blizini osjetnika umjeravanog higrometra. Oznake q_{sat} i q_{isp} se odnose na protoke zraka kroz saturator i ispitivani higrometar.

T_{sat} °C	q_{sat} L·min^{-1}	q_{isp} L·min^{-1}	P_{sat} hPa	P_{isp} hPa	$u_{stab}(P_{sat})$ hPa	$u_{stab}(P_{isp})$ hPa
-70	1.0	0.5	1050.54	1050.07	0.18	0.17
-70	1.5	0.5	1032.72	1032.31	0.20	0.20
-70	2.3	0.5	1032.52	1032.05	0.21	0.20
-60	1.0	0.5	1025.43	1024.99	0.09	0.09
-50	1.0	0.5	1021.81	1021.48	0.08	0.08
-40	1.0	0.5	1022.65	1022.16	0.30	0.30
-30	1.0	0.5	1029.18	1028.69	0.11	0.11
-20	1.0	0.5	1037.47	1036.94	0.14	0.14
-10	1.0	0.5	1041.57	1041.10	0.14	0.14
-5	1.2	0.5	1032.15	1031.68	0.24	0.24
-5	2.4	0.5	1030.63	1030.09	0.28	0.28
1	1.0	0.5	1026.97	1026.46	0.15	0.15

Za izračunavanje standardne nesigurnosti zbog stabilnosti tlaka u saturatoru i na izlazu higrometra koristi se sljedeći izraz:

$$u_{stab}\left(P_{sat/isp}\right) = \frac{\left|\max\left(P_{sat/isp}\right) - \min\left(P_{sat/isp}\right)\right|}{2\sqrt{3}} \tag{38}$$

gdje je:

$u_{stab}\left(P_{sat/isp}\right)$ - standardna nesigurnost zbog stabilnosti tlaka u saturatoru

$P_{sat/isp}$ - tlak u komori saturatora odnosno u osjetniku ispitivanog uređaja

Za određivanje nesigurnosti pretpostavljena je pravokutna razdioba vrijednosti tlaka, unutar granica utvrđenih ispitivanjem. Izračunate nesigurnosti vezane uz oscilacije tlaka u uvjetima realizacije nalaze u granicama od 0.08 do 0.30 hPa. Za uključivanje u budžet nesigurnosti prihvaćene su najviše utvrđene vrijednost predmetnih komponenata $\boldsymbol{C_{Pisp,STAB} = C_{Psat,STAB} = 0.30\ hPa}$.

4.7 ISPITIVANJE KARAKTERISTIKA KUPKE

Dva su osnovna parametra koja doprinose nesigurnosti realizacije $T_{inj/ros}$:

- temperaturni gradijenti i
- vremenska nestabilnost temperature u radnom prostoru kupke.

Budući da je saturator uronjen u radni medij kupke, navedeni parametri imat će direktan utjecaj na nesigurnost mjerenja temperature u komori saturatora $T_{sat,}$ a time i na temperaturu realizacije injišta/rosišta zraka $T_{inj/ros}$. Pretpostavi li se da su zasićeni zrak, led/voda u saturatoru i radna tekućina kupke u međusobnoj toplinskoj ravnoteži, tada su i temperatura radne tekućine kupke, temperatura saturatora i temperatura injišta/rosišta jednake:

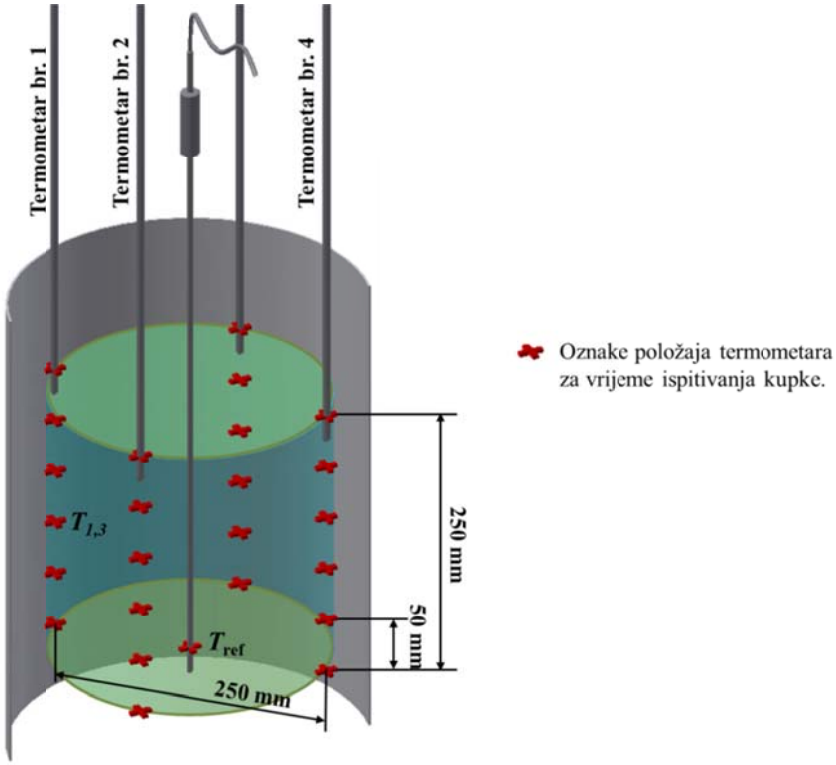
$$T_{kup}=T_{sat}=T_{inj/ros} \tag{39}$$

Time je omogućeno da se temperatura realizacije $T_{inj/ros}$ utvrdi na temelju mjerenja temperature radne tekućine kupke T_{kup}.

Za određivanje gradijenata i stabilnosti temperature korišteno je pet etalonskih platinskih otpornih termometara proizvođača Hart Scientific (Fluke), nominalnog otpora 25.5 Ω. Termometri su akreditirano umjereni u temperaturnim fiksnim točkama u temperaturnom rasponu od -200 °C do 660 °C. Otpor termometara mjerio se pomoću otpornog mosta proizvođača ASL, model F700, deklarirane točnosti ±1 ppm. U kombinaciji s mostom korišten je etalonski fiksni otpornik proizvođača Tinsley, model 5685A, nominalnog otpora 100 Ω. Oprema i postupak ispitivanja kupke, odabrani su tako da se minimizira utjecaj nesigurnosti mjerenja temperature na nesigurnost rezultata ispitivanja.

Ispitivanje se temelji na postupcima opisanim u literaturi [52-54]. Horizontalni i vertikalni gradijenti određeni su u zoni 30 mm ispod i 220 mm iznad dna komore saturatora, s korakom od 50 mm. U horizontalnoj ravnini nasuprotni termometri su međusobno razmaknuti 250 mm. Položaj termometara u odnosu na komoru saturatora prikazan je na Slici 44. S obzirom na to

da bi nesigurnost umjeravanja termometara od 6 mK mogla znatno utjecati na rezultate ispitivanja kupke, gradijenti su određeni aksijalnim pomicanjem četiri termometra, dok je peti, referentni, termometar za vrijeme cijelog mjerenja bio na istoj poziciji. Upotrebom referentnog termometra smanjuje se nesigurnost određivanja gradijenata, koja nastaje kao posljedica vremenske nestabilnosti kupke zbog toga što se mjerenja na različitim visinama vrše u različito vrijeme.



Slika 44. Ispitivanje temperaturnih gradijenata i stabilnosti kupke za LRS.

Nesigurnost temperature kupke zbog postojanja vertikalnih gradijenata $u_{\text{vert}}\left(T_{\text{kup}}\right)$ računa se pomoću jednadžbe:

$$u_{\text{vert}}\left(T_{\text{kup}}\right) = \max_j \left\{ \frac{\left| \max_i \left[\overline{T_{j,i}} + a_j - \left(\overline{T_{\text{ref}}} - a_{\text{ref}} \right) \right] - \min_i \left[\overline{T_{j,i}} - a_j - \left(\overline{T_{\text{ref}}} + a_{\text{ref}} \right) \right] \right|}{2\sqrt{3}} \right\} \tag{40}$$

gdje je:

T_{kup} -nominalna temperatura kupke

T_{ref} - očitanje temperature referentnog termometra, postavljenog na najnižu poziciju za vrijeme ukupnog trajanja mjerenja

$T_{j,i}$ - očitanje temperature *n*-tog termometra, na *i*-toj vertikalnoj poziciji

i - indeks vertikalnog položaja termometra u odnosu na najnižu poziciju (30 mm ispod dna komore saturatora) u jednoj temperaturnoj točci (i=1 za 50 mm, i=2 za 100 mm itd.)

j - indeks termometra (*j*=1 do 4)

$a_j = a_{\text{ref}}$ - granice pogreške mjerenja temperature zbog kratkoročne stabilnosti korištene opreme (mosta, etalonskog otpornika i termometara)

Horizontalni gradijenti su određeni istovremeno s vertikalnim, a pripadna standardna nesigurnost $u_{\text{hor}}\left(T_{\text{kup}}\right)$ izračunata je na temelju najveće razlike očitanja četiri termometra u svakom pojedinom vertikalnom položaju prema jednadžbi:

$$u_{\text{hor}}\left(T_{\text{kup}}\right) = \max_i \left\{ \frac{\left| \max_j \left[\overline{T_{j,i}} + a_j - \left(\overline{T_{\text{ref}}} - a_{\text{ref}} \right) \right] - \min_j \left[\overline{T_{j,i}} - a_j - \left(\overline{T_{\text{ref}}} + a_{\text{ref}} \right) \right] \right|}{2\sqrt{3}} \right\} \tag{41}$$

Kombinirana nesigurnost temperature kupke zbog postojanja horizontalnih i vertikalnih gradijenata $u\left(C_{\text{kup,GRAD}}\right)$ računa se pomoću jednadžbe:

$$u\left(C_{\text{kup,GRAD}}\right) = \sqrt{u_{\text{hor}}^2\left(T_{\text{kup}}\right) + u_{\text{vert}}^2\left(T_{\text{kup}}\right)} \tag{42}$$

Vremenska nestabilnost temperature izmjerena je referentnim termometrom u trajanju od jednog sata a pripadna nesigurnost $u_{\text{stab}}\left(T_{\text{kup}}\right)$ računa se kao eksperimentalna standardna devijacija izmjerenih vrijednosti prema jednadžbi:

$$u_{\text{stab}}\left(T_{\text{kup}}\right) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n\left(n-1\right)} \sum_{k=1}^{n} \left(T_{\text{ref},k} - \overline{T_{\text{ref}}} \right)^2} \tag{43}$$

gdje je:

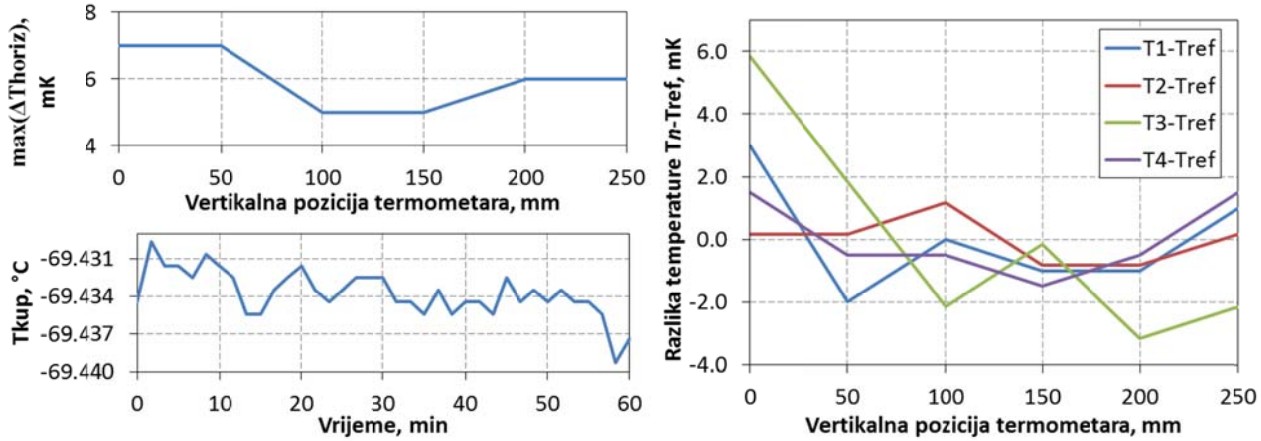
k – indeks pojedinog očitanja temperature

n – ukupan broj očitanja temperature

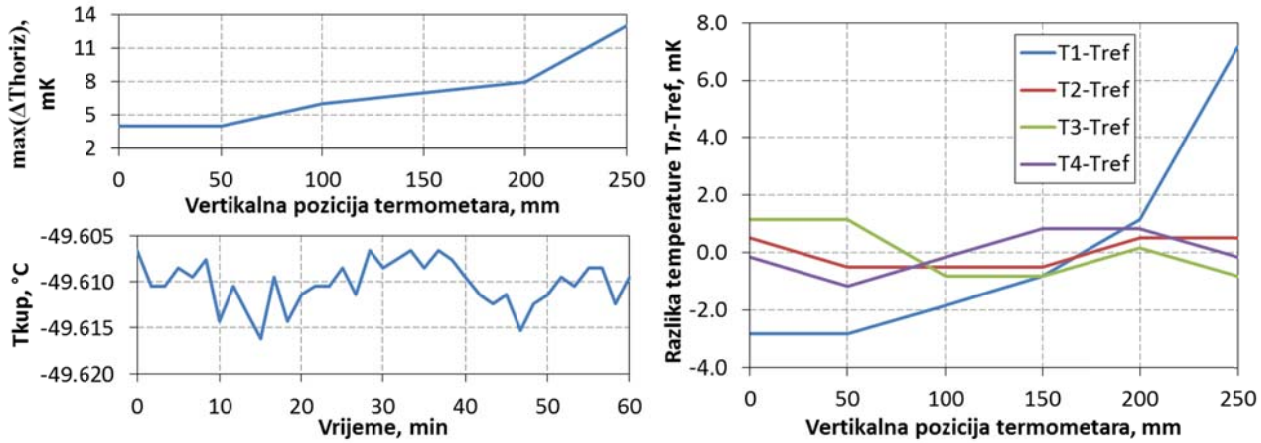
s – standardna devijacija

Standardna nesigurnost određivanja horizontalnih i vertikalnih temperaturnih gradijenata u kupki procijenjena je na 0.8 mK.

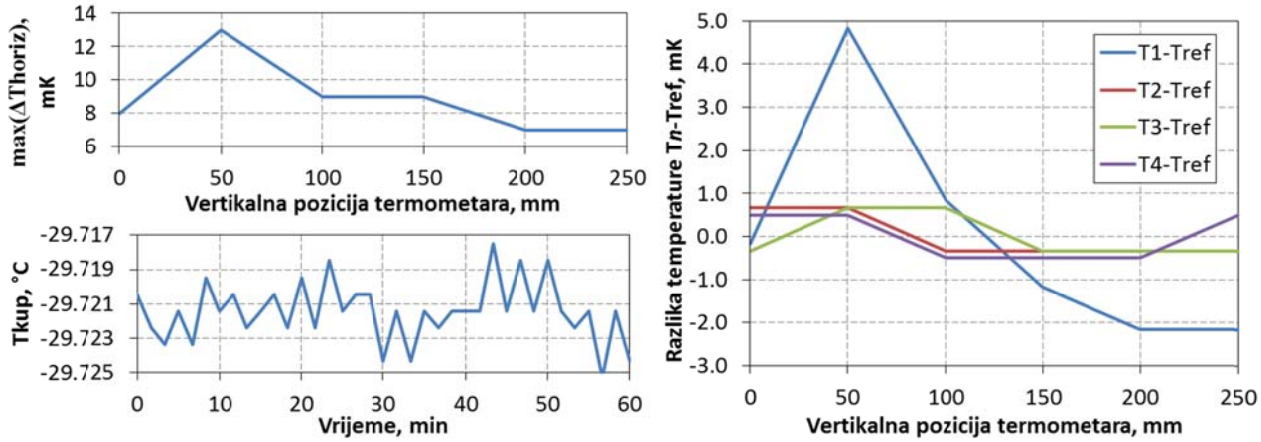
Rezultati ispitivanja gradijenata i stabilnosti temperature kupke prikazani su na Slici Slika 45. dok je pripadajući doprinos nesigurnosti mjerenja temperature kupke prikazan na Slici 46.



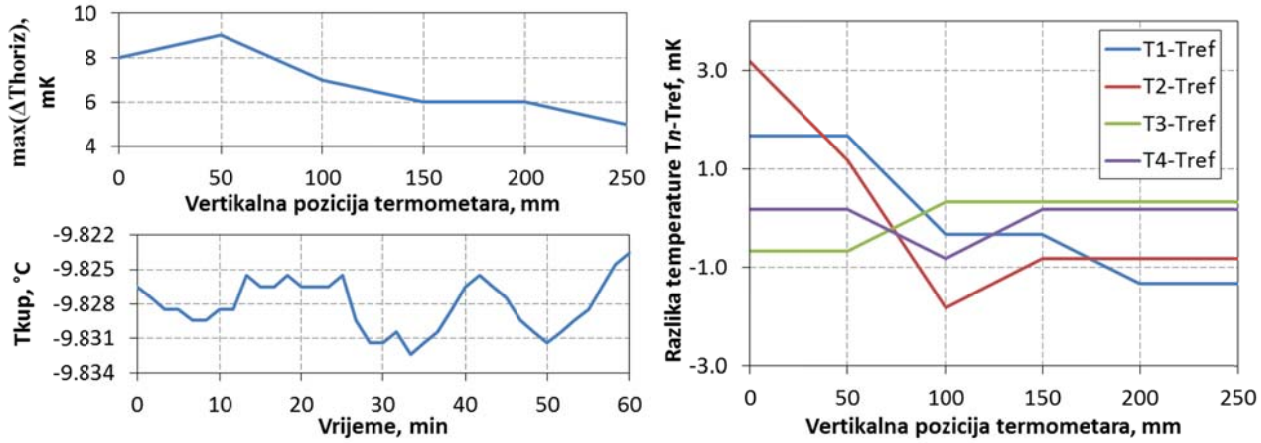
a) Rezultati ispitivanja kupke pri temperaturi T_{kup} = -70 °C



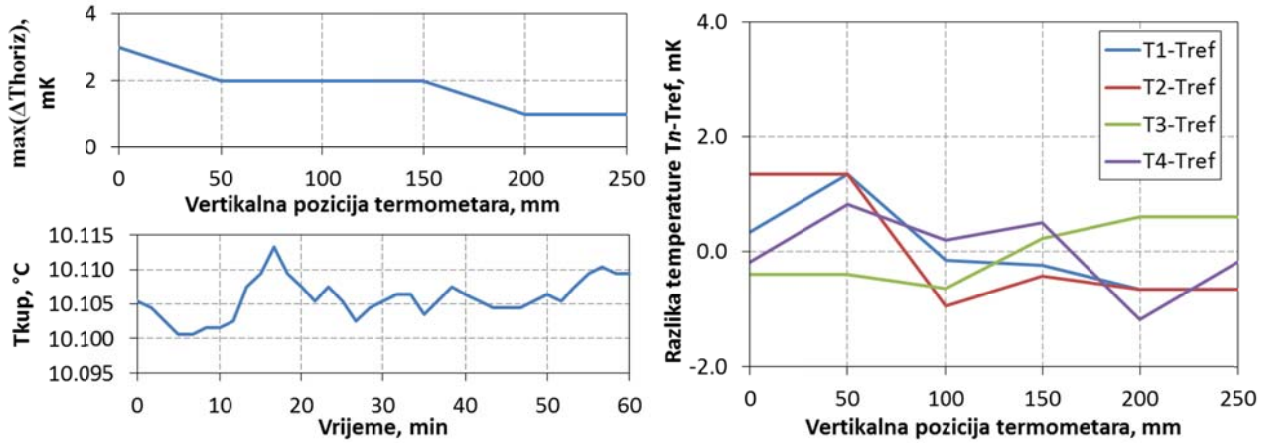
b) Rezultati ispitivanja kupke pri temperaturi T_{kup} = -50 °C



c) Rezultati ispitivanja kupke pri temperaturi T_{kup} = -30 °C

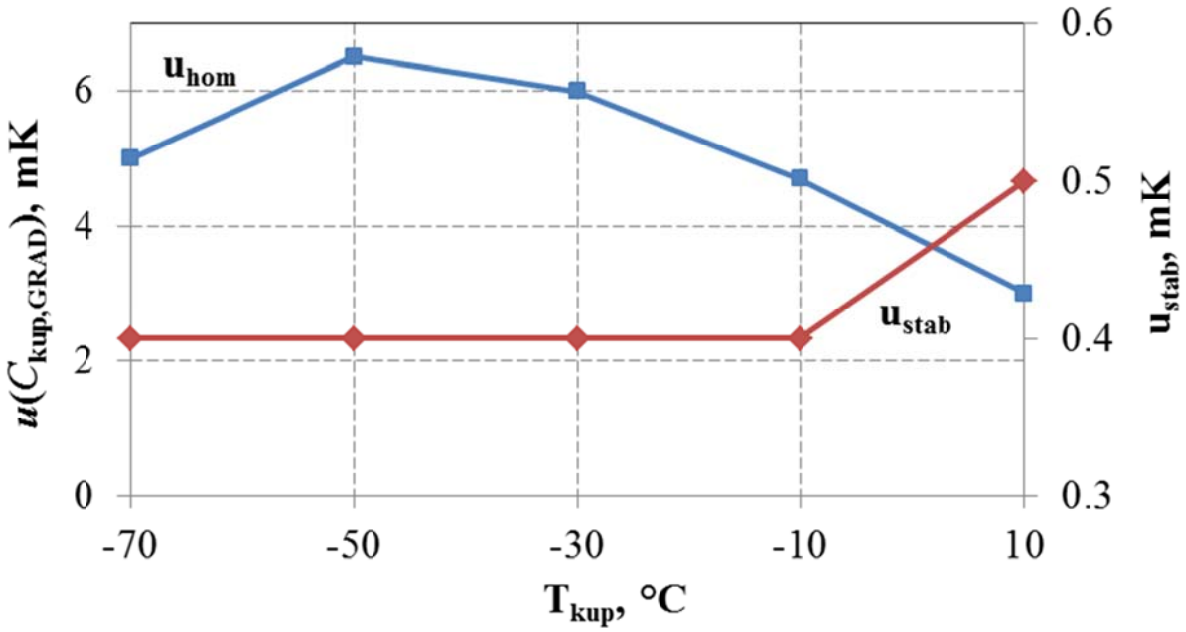


d) Rezultati ispitivanja kupke pri temperaturi T_{kup} = -10 °C



e) Rezultati ispitivanja kupke pri temperaturi T_{kup} = 10 °C

Slika 45. Rezultati ispitivanja kupke. Na dijagramima gore lijevo prikazani su horizontalni gradijenti u ovisnosti o vertikalnoj poziciji termometara. Na dijagramima dolje lijevo prikazana je temperaturna stabilnost kupke u vremenskom periodu od jednog sata. Na dijagramima desno prikazani su vertikalni gradijenti izmjereni pojedinim termometrom.



Slika 46. Doprinos standardnoj nesigurnosti temperature kupke zbog postojanja prostornih gradijenata $u\left(C_{\text{kup,GRAD}}\right)$ i vremenske nestabilnosti temperature $u_{\text{stab}}\left(T_{\text{kup}}\right)$ u ovisnosti o temperaturi kupke T_{kup} .

4.8 Ispitivanje karakteristika termometara za mjerenje temperature kupke

4.8.1 Umjeravanje termometara SPRT1 i SPTR2

Termometri predviđeni za mjerenje temperature kupke u blizini komore saturatora (SPRT1 i SPRT2) su umjereni u akreditiranom laboratoriju proizvođača „Fluke Corporation“, u temperaturnom području između -197 °C i 660 °C te su isporučeni s pripadajućim umjernicama [55, 56]. U području između -197 °C i ≤0.01 °C, termometri su umjereni metodom usporedbe, dok su se za temperature >0.01 °C koristile fiksne točke indija, kositra, cinka i aluminija (Tablica 13.).

Tablica 13. Rezultati umjeravanja termometara SPRT1 i SPRT2 provedenog u laboratoriju „Fluke Corporation“.

Temperaturna točka		Otpor, SPRT1	Otpor, SPRT2	Nesigurnost
T_i, (°C)	tip	R_i, (Ω)	R_i, (Ω)	$U_i(T_i)$, (mK)
-197.000	Usporedba	4.65566	4.67663	±6.0
-100.000	Usporedba	15.1449	15.21709	±10.0
-38.834	Usporedba	21.5018	21.60437	±6.0
0.010	Usporedba	25.47121	25.59289	±5.0
156.599	FT-indij	41.00145	41.19818	±6.0
231.928	FT-kositar	48.20854	48.44022	±6.0
419.527	FT-cink	65.42687	65.74196	±9.0
660.323	FT-aluminij	85.97928	86.39411	±14.0

Za interpolaciju između točaka umjeravanja, koriste se funkcije propisane Internacionalnom temperaturnom ljestvicom ITS-90 [57], pri čemu je karakteristika termometra opisana zbrojem opće referentne funkcije i individualne devijacijske funkcije:

$$Wr(T_{90}) = W(T_{90}) - \Delta W(T_{90}) \tag{44}$$

gdje je:

$Wr(T_{90})$ - referentna funkcija omjera otpora SPRT-a $R(T_{90})$ na temperaturi T_{90} i na temperaturi trojne točke vode $R(273.16\ \mathrm{K})$

$W(T_{90}) = \dfrac{R(T_{90})}{R(273.16\ \mathrm{K})}$ - individualni omjer otpora termometra na temperaturi T_{90} i na temperaturi trojne točke vode $R(273.16\ \mathrm{K})$

$\Delta W(T_{90})$ - individualna devijacijska funkcija termometra

Referentna funkcija $Wr(T_{90})$ ima dva dijela. U temperaturnom području od -259.3567 °C do 0.01 °C koristi se jednadžba (45) a u području 0.01 °C do 688.63 °C jednadžba (46).

$$W_r(T_{90}) = \exp\left\{ A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i \cdot \left[\frac{\ln(T_{90}/273.16\ \mathrm{K}) + 1.5}{1.5} \right]^i \right\}, \text{ između -259.4 °C i 0.01 °C} \quad (45)$$

$$W_r(T_{90}) = C_0 + \sum_{i=1}^{9} C_i \cdot \left[\frac{T_{90}/K - 754.15\ \mathrm{K}}{481} \right]^i, \text{ između 0.01 °C i 688.6 °C} \quad (46)$$

Vrijednosti koeficijenata A_i i C_i dane su u Tablici 14.

Tablica 14. Vrijednosti koeficijenata A_i i C_i u jednadžbama referentne funkcije W_r, (45) i (46).

i	A_i	C_i
0	-2.135 347 29	2.781 572 54
1	3.183 247 20	1.646 509 16
2	-1.801 435 97	-0.137 143 90
3	0.717 272 04	-0.006 497 67
4	0.503 440 27	-0.002 344 44
5	-0.618 993 95	0.005 118 68
6	-0.053 323 22	0.001 879 82
7	0.280 213 62	-0.002 044 72
8	0.107 152 24	-0.000 461 22
9	-0.293 028 65	0.000 457 24
10	0.044 598 72	
11	0.118 686 32	
12	-0.052 481 34	

Oblik devijacijske funkcije $\Delta W(T_{90})$ ovisi o temperaturnom području, a u nastavku su dane funkcije (47) i (48), primjenjive za radno područje LRS-a.

$$\Delta W(T_{90}) = a \cdot (W-1) + b \cdot (W-1) \cdot \ln(W), \quad \text{između -189.3 °C i 0.01 °C} \quad (47)$$

$$\Delta W(T_{90}) = a \cdot (W-1) + b \cdot (W-1)^2 + c \cdot (W-1)^3, \quad \text{između 0.01 °C i 660.3 °C} \quad (48)$$

Uobičajeni postupak određivanja koeficijenata devijacijskih funkcija opisan je u literaturi [49, 58, 59]. Budući da je predmetno umjeravanje u pojedinom temperaturnom području izvršeno u više točaka nego što je to propisano temperaturnom ljestvicom ITS-90 (npr. točka -100 °C i fiksna točka indija), uobičajeni postupak nije primjenjiv, već se za izračun koeficijenata koristi metoda najmanjih kvadrata.

Koeficijenti se pritom pronalaze rješavanjem sustava jednadžbi (49) i (51):

$$\frac{\partial S}{\partial a}=0\,;\ \frac{\partial S}{\partial b}=0\,,\quad \text{za temperaturno područje između -189.3 °C i 0.01 °C} \tag{49}$$

gdje je:

$$S\left(a,\ b\right)=\sum_{i=1}^{N}\left[a\cdot\left(W_i-1\right)+b\cdot\left(W_i-1\right)\cdot\ln\left(W_i\right)-\Delta W_i\left(T_{90}\right)\right]^2 \tag{50}$$

$$\frac{\partial S}{\partial a}=0\,;\ \frac{\partial S}{\partial b}=0\,;\ \frac{\partial S}{\partial c}=0\,,\quad \text{za temperaturno područje između 0.01 °C i 660.3 °C} \tag{51}$$

gdje je:

$$S\left(a,\ b,\ c\right)=\sum_{i=1}^{N}\left[a\cdot\left(W_i-1\right)+b\cdot\left(W_i-1\right)^2+c\cdot\left(W_i-1\right)^3-\Delta W_i\left(T_{90}\right)\right]^2 \tag{52}$$

Sustavi jednadžbi (49) i (51) prikazani u matričnom zapisu:

- Za temperaturno područje između -189.3 °C i 0.01 °C

$$\begin{bmatrix}\sum_{i=1}^{N}\left(W_i-1\right)^2 & \sum_{i=1}^{N}\left(W_i-1\right)^2\cdot\ln\left(W_i\right)\\ \sum_{i=1}^{N}\left(W_i-1\right)^2\cdot\ln\left(W_i\right) & \sum_{i=1}^{N}\left(W_i-1\right)^2\cdot\ln^2\left(W_i\right)\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\ b\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\sum_{i=1}^{N}\Delta W_i\cdot\left(W_i-1\right)\\ \sum_{i=1}^{N}\Delta W_i\cdot\left(W_i-1\right)\cdot\ln\left(W_i\right)\end{bmatrix} \tag{53}$$

- Za temperaturno područje između 0.01 °C i 660.3 °C

$$\begin{bmatrix}\sum_{i=1}^{N}\left(W_i-1\right)^2 & \sum_{i=1}^{N}\left(W_i-1\right)^3 & \sum_{i=1}^{N}\left(W_i-1\right)^4\\ \sum_{i=1}^{N}\left(W_i-1\right)^3 & \sum_{i=1}^{N}\left(W_i-1\right)^4 & \sum_{i=1}^{N}\left(W_i-1\right)^5\\ \sum_{i=1}^{N}\left(W_i-1\right)^4 & \sum_{i=1}^{N}\left(W_i-1\right)^5 & \sum_{i=1}^{N}\left(W_i-1\right)^6\end{bmatrix}\begin{bmatrix}a\\ b\\ c\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\sum_{i=1}^{N}\Delta W_i\cdot\left(W_i-1\right)\\ \sum_{i=1}^{N}\Delta W_i\cdot\left(W_i-1\right)^2\\ \sum_{i=1}^{N}\Delta W_i\cdot\left(W_i-1\right)^3\end{bmatrix} \tag{54}$$

Koeficijenti individualnih devijacijskih funkcija predmetnih termometara određeni su na temelju rezultata umjeravanja te su uspoređeni s koeficijentima danim u umjernicama termometara (Tablica 15.).

Tablica 15. Koeficijenti individualnih devijacijskih funkcija termometara SPRT1 i SPRT2.

		SPRT1		SPRT2	
	Koeficijent	Umjernica	Metoda najmanjih kvadrata	Umjernica	Metoda najmanjih kvadrata
Temperaturno područje između -189.3 °C i 0.01 °C	a	-1.16786363E-04	-1.16799480E-04	-1.13530001E-04	-1.13543117E-04
	b	1.26159156E-06	1.25440125E-06	-3.23943297E-05	-3.24015185E-05
Temperaturno područje između 0.01 °C i 660.3 °C	a	-1.32691270E-04	-1.32674917E-04	-8.10505573E-05	-8.10342059E-05
	b	-8.69834157E-06	-8.70687913E-06	5.63869903E-07	5.55333778E-07
	c	-7.22210503E-06	-7.22023548E-06	-8.34325253E-06	-8.34138341E-06

Tabličnim kalkulatorom je utvrđena najveća razlika između temperatura izračunatih na temelju otpora, korištenjem koeficijenata iz umjernice i koeficijenata dobivenih metodom najmanjih kvadrata, u iznosu od <5 μK za oba termometra u cijelom području umjeravanja. Ovime je potvrđeno da su u umjernicama dani ispravni koeficijenti koji su se dalje koristili za vrijeme trajanja istraživanja.

Budući da se nesigurnosti navedene u gornjoj tablici odnose samo na pripadajuće temperaturne točke, pri upotrebi termometara za mjerenje temperatura između točaka potrebno je ovim nesigurnostima dodati i nesigurnosti koeficijenata devijacijskih funkcija. Postupak određivanja nesigurnosti koeficijenata kod umjeravanja SPRT-a prema ITS-90 opisan je u literaturi [60-62] no u ovom ga slučaju nije moguće koristiti jer su koeficijenti određeni pomoću metode najmanjih kvadrata, a ne direktnom interpolacijom. Dodatnu razliku u odnosu na umjeravanje prema ITS-90 predstavlja i postupak umjeravanja kod kojeg se, umjesto omjera otpora W, u pojedinoj temperaturnoj točci mjerio električni otpor termometra, R.

Zbog složenosti matematičkog modela postupka određivanja koeficijenata devijacijskih funkcija, za procjenu pripadne mjerne nesigurnosti upotrijebit će se Monte Carlo metoda [63], prema dijagramu toka na Slici 49. Kao ulazni parametri korišteni su podaci iz umjernice (Tablica 13.), gdje se T_i odnosi na temperaturne točke umjeravanja, R_i na pripadni otpor termometra a $U_i(T_i)$ na nesigurnost umjeravanja. U prvom je koraku nesigurnost temperature iz umjernice $U_i(T_i)$ (izražena u jedinici temperature), pomoću koeficijenta osjetljivosti $\left.\frac{\partial R}{\partial T}\right|_{T=T_i}$

preračunata u nesigurnost otpora $U_i(R_i)$. Budući da iz umjernice nisu dostupni podaci o razdiobi već samo mjerne nesigurnosti u pojedinoj temperaturnoj točci, prema principu maksimalne entropije [64], uvodi se pretpostavka normalne razdiobe. Nakon inicijalizacije brojača iteracija, pokreće se programska petlja u kojoj se za svaku fiksnu temperaturnu točku umjeravanja (T_i), u svakoj iteraciji r generira slučajni otpor ($R_{i,r}$) srednje vrijednosti R_i i standardne devijacije normalne razdiobe $\frac{U_i(R_i)}{2}$. Za generiranje slučajnog otpora koristi se generator koji daje slučajne brojeve SB_1 i SB_2 s pravokutnom razdiobom, u intervalu između (0 i 1]. Slučajni brojevi SB_1 i SB_2 se zatim pomoću Max-Mullerove transformacije [65] prevode u oblik s normalnom razdiobom u intervalu [-1, 1] te se množe sa standardnom nesigurnosti u pojedinoj umjernoj točci $\frac{U_i(R_i)}{2}$ i zbrajaju s pripadnom srednjom vrijednosti otpora R_i. Ove se vrijednosti zatim koriste kao ulazni parametri za metodu najmanjih kvadrata (jednadžbe (44) do (54), te se pronalaze koeficijenti devijacijskih funkcija a, b i (c). Pomoću dobivenih koeficijenata računaju se temperature $T_{k,r}$, iz seta pred-definiranih otpora R_k. Otpori R_k su odabrani tako da se pokrije cijelo područje umjeravanja termometara (-197 °C do 660.323 °C), s korakom od 5 °C. Opisani postupak se ponavlja M puta, nakon čega se za svaki preddefinirani otpor R_k dobiva M vrijednosti temperatura T_k. Pripadna nesigurnost devijacijske funkcije u pojedinoj temperaturnoj točci $\overline{T}_k$ računa se zatim pomoću jednadžbe:

$$u_k\left(\overline{T}_k\right) = \sqrt{\frac{1}{M-1}\sum_{r=1}^{M}\left(T_{k,r} - \overline{T}_k\right)^2} \tag{55}$$

gdje je:

$u_k\left(\overline{T}_k\right)$ - nesigurnost devijacijske funkcije u temperaturnoj točci $\overline{T}_k$

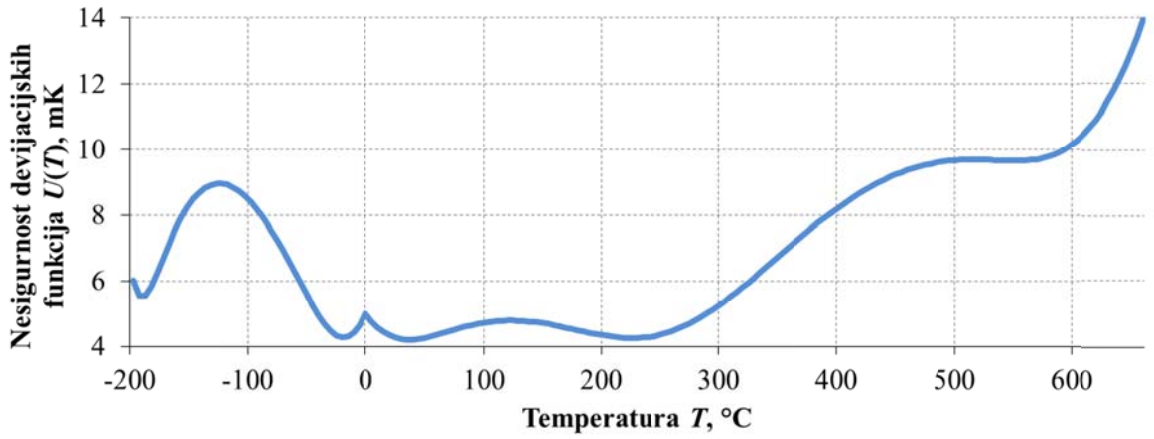
M - broj iteracija Monte Carlo simulacije

$T_{k,r}$ - temperatura izračunata iz preddefiniranog otpora R_k u pojedinoj iteraciji r simulacije

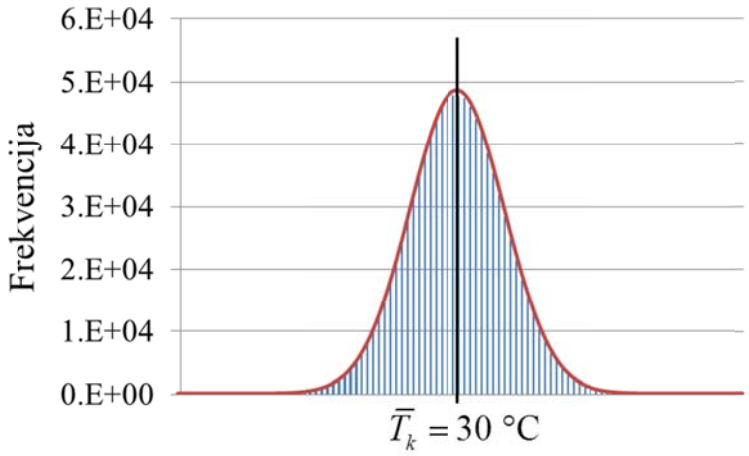
$\overline{T}_k$ - srednja vrijednost svih temperatura dobivenih u iterativnom Monte Carlo postupku iz fiksnog preddefiniranog otpora R_k

Opisani postupak izveden je u programskom paketu Microsoft Excel, pri čemu je za izračun koeficijenata devijacijske funkcije korišten tablični kalkulator dok se za vođenje postupka i ostale proračune koristio programski jezik Visual Basic. Pri proračunu mjernih nesigurnosti, izvedeno je 2 x 10^6 iteracija (10^6 iteracija za pojedinu devijacijsku funkciju). Mjerne nesigurnosti devijacijskih funkcija u ovisnosti o temperaturi prikazane su na Slici 47., a

primjer dijagrama frekvencija za temperaturu $\overline{T}_k = 30\ °C$ na Slici 48. U budžetu nesigurnosti realizacije injišta/rosišta zraka, dobivene nesigurnosti devijacijskih funkcija nose oznake $\boldsymbol{u(C_{TT1,1}) = u(C_{TT1,2}) = U(T)/2.}$

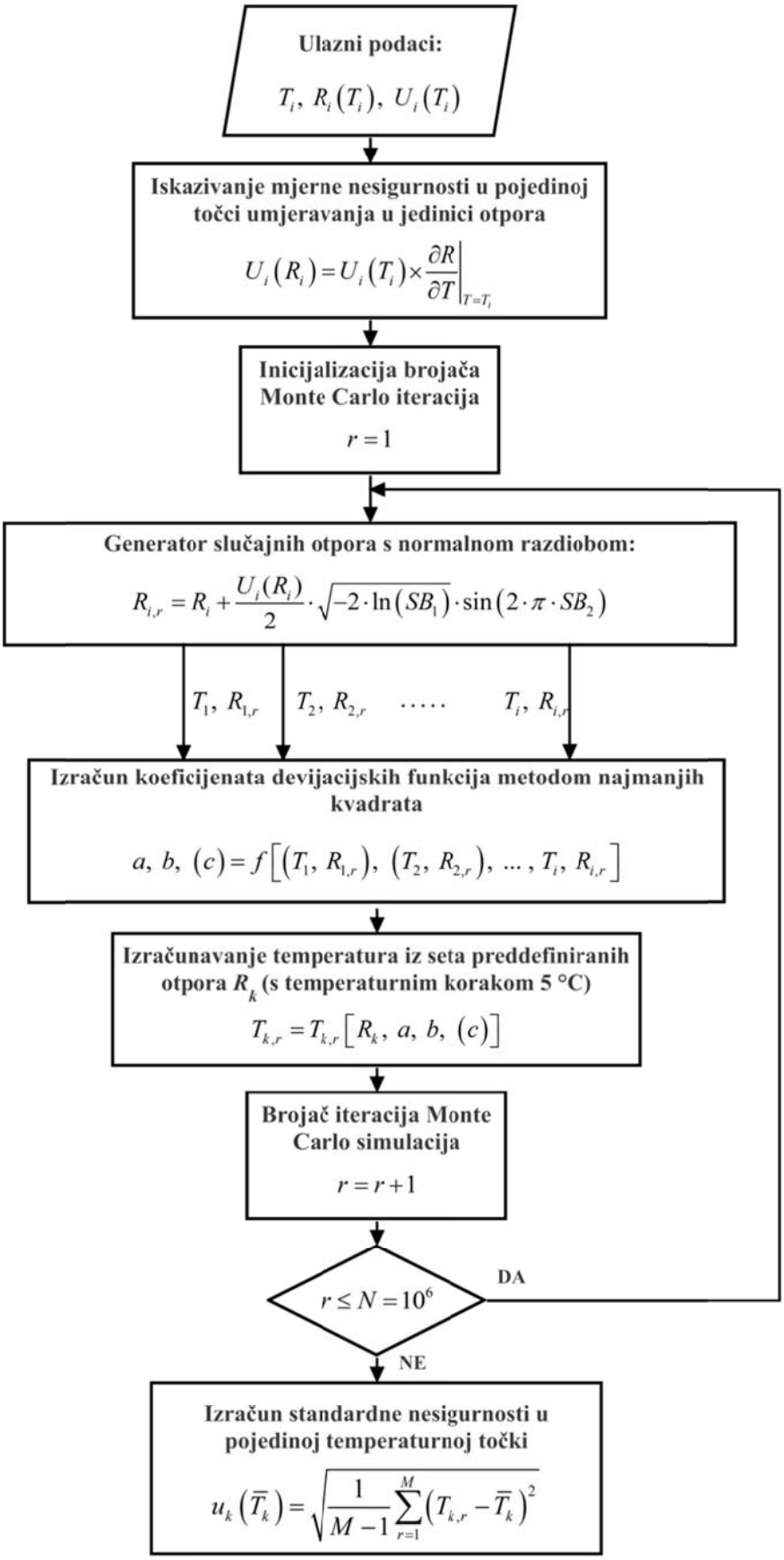


Slika 47. Nesigurnost devijacijske funkcije termometara $U(T)$, izražena s faktorom pokrivanja k=2.



Slika 48. Dijagram frekvencija Monte Carlo simulacija za temperaturu $\overline{T}_k = 30\ °C$. Crvenom linijom označena je teorijska normalna razdioba.

Prije upotrebe u generatoru injišta/rosišta zraka, ispravnost i karakteristike termometara SPRT1 i SPRT2 su provjerene usporedbenim umjeravanjem u temperaturnim točkama -40 °C, 0 °C i 150 °C. Umjeravanje je provedeno u LPM-u, prema internoj proceduri [66] a rezultati su prikazani u Tablici 16.



Slika 49. Dijagram toka za određivanje nesigurnosti devijacijskih funkcija Monte Carlo metodom.

Tablica 16. Rezultati umjeravanja termometara SPRT1 i SPRT2 provedenog u LPM-u i usporedba s rezultatima umjeravanja iz laboratorija Fluke Corporation.

	SPRT1		SPRT2		
Referentna temperatura	Otpor	$T_{\text{Fluke}} - T_{\text{LPM}}$	Otpor	$T_{\text{Fluke}} - T_{\text{LPM}}$	Mjerna nesigurnost
°C	Ω	mK	Ω	mK	mK
-39.974	21.3843	-3	21.4870	3	12
-0.009	25.4693	0	25.5909	0	12
150.025	40.3644	0	40.5582	1	20

Na temelju usporedbe rezultata umjeravanja provedenih u Fluke Corporation i u LPM-u, zaključeno je da su termometri ispravni i da se mogu koristiti u generatoru.

4.8.2 Samozagrijavanje termometara SPRT1 i SPRT2

Mjerenje otpora termometra R vrši se u skladu s Ohmovim zakonom, pri čemu se kroz osjetnik propušta poznata struja I, a mjeri se pad napona U. Pritom se zbog protjecanja struje u osjetniku oslobađa toplina, što dovodi do blagog porasta njegove temperature. Ovaj efekt općenito slijedi Fourierov zakon: porast temperature T je proporcionalan utrošenoj snazi, a naziva se samozagrijavanje. Pojednostavljeni model ovisnosti temperature termometra T o struji I dan je izrazom (56) i Slikom 50. [67]

$$T(I) = T(0\ \text{A}) + I^2 \cdot R(T) \cdot (r_{\text{u}} + r_{\text{v}}) \tag{56}$$

gdje je:

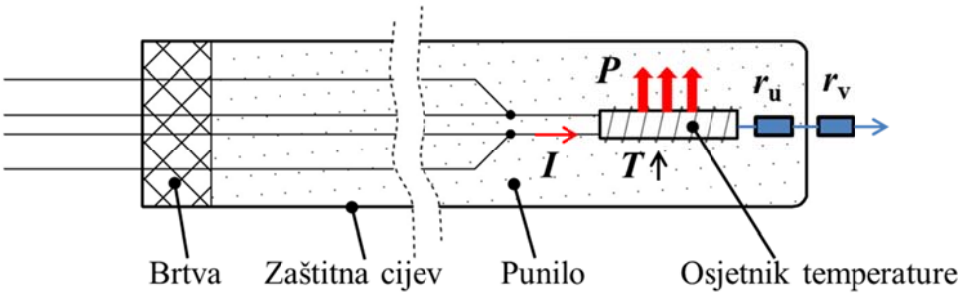
$T(I)$ - temperatura osjetnika termometra kroz koji protječe struja I

$T(0\ \text{mA})$ - temperatura osjetnika termometra kada kroz njega ne bi protjecala struja

I - efektivna vrijednost struje kroz osjetnik termometra

$R(T)$ - otpor osjetnika termometra

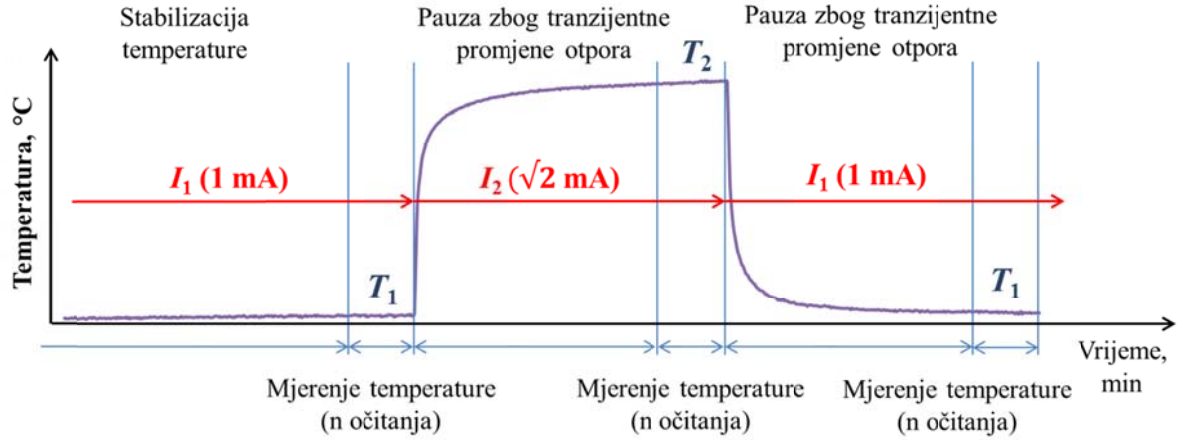
r_{u} i r_{v} - unutarnji i vanjski toplinski otpor između osjetnika termometra i njegovog okoliša



Slika 50. Pojednostavljeni model samozagrijavanja termometra.

Vrijednost unutarnjeg toplinskog otpora termometra r_u ovisi o konstrukciji termometra i temperaturi, a vanjskog r_v o mediju u kojim je termometar okružen (miran zrak, tekućina, brzina strujanja medija, fiksna točka, i sl.) i temperaturi.

Općenito je samozagrijavanje moguće procijeniti postupkom mjerenja s dvije struje, kako je prikazano na Slici 51.



Slika 51. Prikaz procesa mjerenja samozagrijavanja termometra postupkom s dvije struje.

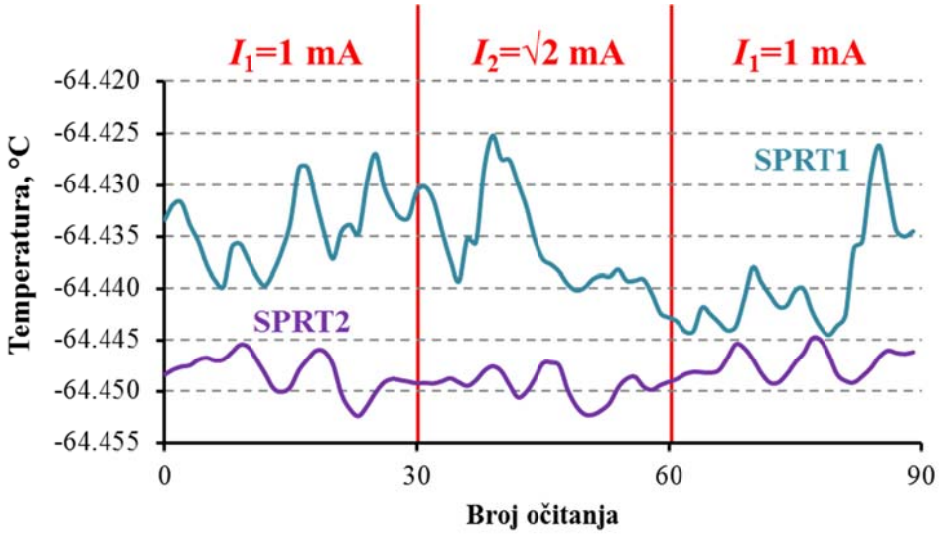
Iznos samozagrijanja termometra računa se na temelju rezultata mjerenja prema jednadžbi (57).

$$T(I_1) - T(0\ \mathrm{A}) = \frac{T(I_2) - T(I_1)}{I_2^2 - I_1^2} I_1^2 \tag{57}$$

U slučaju da se koriste struje s odnosom $I_2 = \sqrt{2} \cdot I_1$, izraz (57) prelazi u:

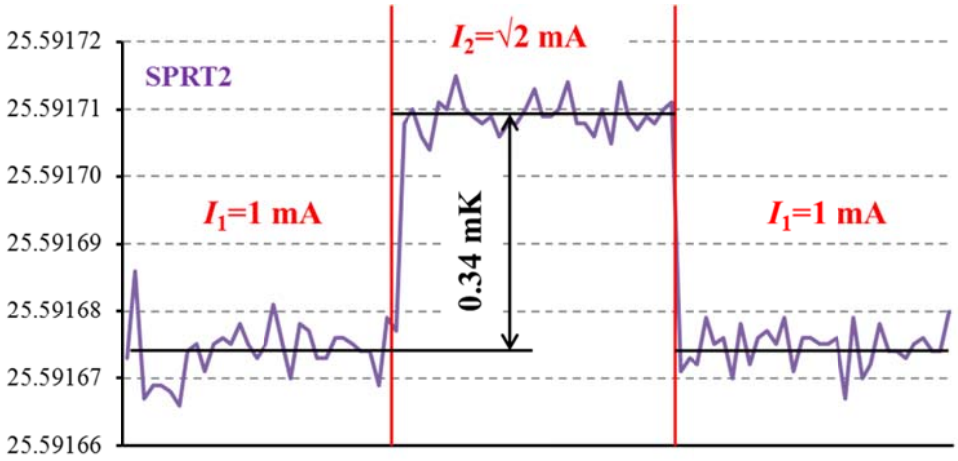
$$T(I_1) - T(0\ \mathrm{A}) = T(I_2) - T(I_1) \tag{58}$$

Ispitivanje samozagrijavanja termometara SPRT1 i SPRT2 najprije je provedeno u uvjetima upotrebe sa strujama $I_1 = 1\,\text{mA}$ i $I_2 = \sqrt{2}\,\text{mA}$. U tu su svrhu termometri postavljeni na svoje radne pozicije u kupki s LRS-om te je podešena ispitna temperatura od -65 °C. Za mjerenje otpora termometara korišten je termometrijski otporni most proizvođača ALS, model F18 s deklariranom točnošću 0.1 ppm u kombinaciji s etalonskim otpornikom Tinsley, model 5685A, nazivnog otpora 100 Ω. Za vrijeme mjerenja etalonski otpornik je bio smješten u uljnoj kupki na temperaturi 23 °C. Rezultati mjerenja prikazani su na Slici 52., iz koje je vidljivo da je samozagrijavanje termometara SPRT1 i SPRT2 zanemarivo u odnosu na oscilacije temperature u kupki, te ga nije moguće odrediti u uvjetima upotrebe.



Slika 52. Rezultat ispitivanja samozagrijavanja termometara SPRT1 i SPRT2 u uvjetima upotrebe.

Iz navedenog razloga ispitivanje samozagrijavanja je ponovljeno ali ovaj se put umjesto kupke kao zona kontrolirane temperature koristila trojna točka vode. Rezultati ispitivanja prikazani su na Slici 53. Samozagrijavanje termometra izračunato je prema jednadžbi (58) a iznosi $\boldsymbol{C_{TT3,1} = C_{TT3,2} = 0.34\ mK}$. Budući da rezolucija otpornog mosta predviđenog za mjerenje temperature injišta/rosišta (1 mK) nije dovoljna za detekciju samozagrijavanja, očitanja temperature se neće korigirati za iznos samozagrijanja, već će se ono uračunati u doprinos povećanju nesigurnosti mjerenja. Pod pretpostavkom da je samozagrijavanje termometra u trojnoj točci vode veće od samozagrijavanja u uvjetima upotrebe, izmjerena vrijednost od 0.34 mK se može usvojiti kao poluinterval granica pogreške pravokutne razdiobe. Standardan doprinos samozagrijavanja ukupnoj nesigurnosti mjerenja temperature iznosi tada $\boldsymbol{u(C_{TT3,1}) = u(C_{TT3,2}) = 0.2\ mK.}$



Slika 53. Primjer rezultata ispitivanja samozagrijavanja termometara SPRT1 i SPRT2 u trojnoj točci vode.

Ukupna nesigurnost mjerenja samozagrijanja termometara procijenjena je na temelju nesigurnosti mjerenja otpora i nesigurnosti struje pobude. Nesigurnost mjerenja otpora proizlazi iz rasipanja očitanja omjera s mosta, stabilnosti etalonskog otpornika, temperaturne stabilnosti kupke s etalonskim otpornikom, utjecaja samozagrijavanja etalonskog otpornika, nelinearnosti mosta i promjene koeficijenta osjetljivosti termometra. Budući da se mjerenja samozagrijavanja izvode u kratkom vremenskom periodu od 30 minuta, doprinos pogreški zbog nestabilnosti etalonskog otpornika može se zanemariti. Mjerenjem stabilnosti temperature kupke s etalonskim otpornicima (poglavlje 0) utvrđeno je da je utjecaj temperaturne promjene otpornika također zanemariv. Za struje pobude manje od 5 mA utjecaj samozagrijavanja etalonskih otpornika smještenih u kupke s dobrim konvektivnim prijenosom topline može se zanemariti [68]. Standardna nesigurnost mjerenja samozagrijavanja zbog nelinearnosti mosta eksperimentalno je utvrđena u [49] a iznosi 40 μK. Kako bi se utvrdila nesigurnost zbog utjecaja struje pobude, na otporni je most priključen digitalni multimetar s 8.5 znamenki. Ovim ispitivanjem je izmjereno prosječno odstupanje omjera struja pobude od I_2/I_1=0.074%, što izraženo u jedinici temperature iznosi ≈1 μK.

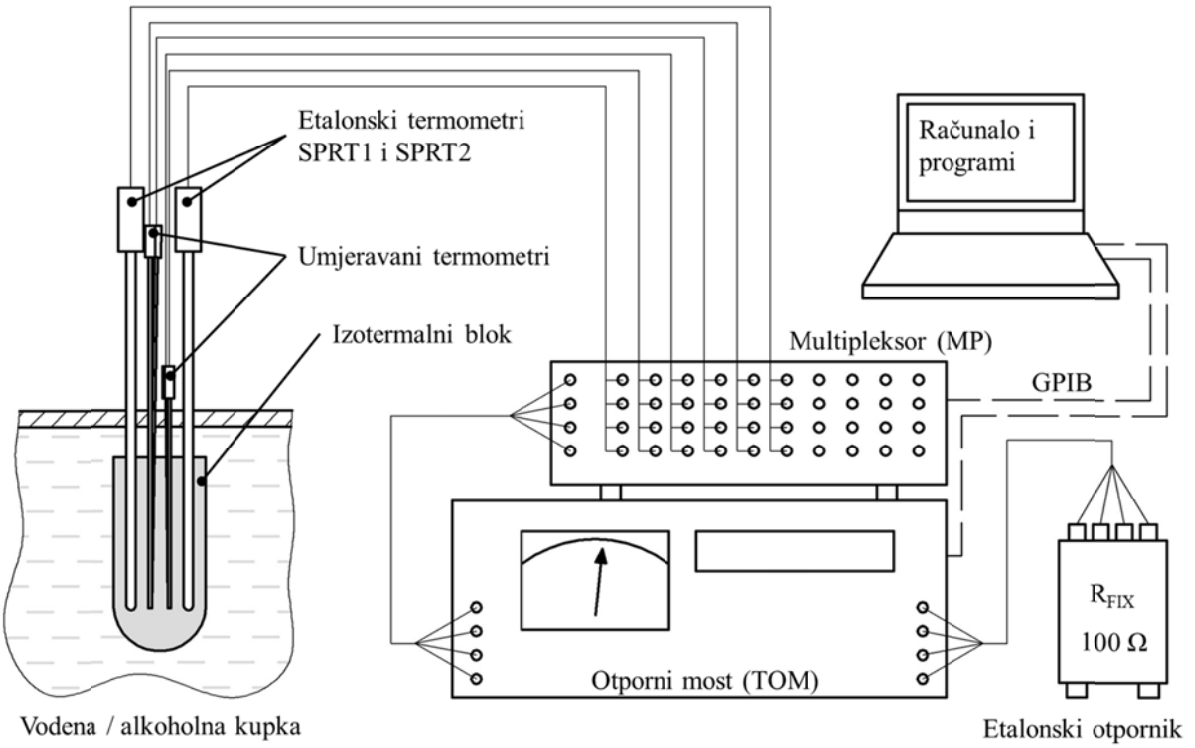
4.8.3 Vremenska promjena karakteristike termometara SPRT1 i SPRT2 u periodu između umjeravanja

U toku eksploatacije termometara izvodilo se više mjerenja sa svrhom utvrđivanja vremenske promjene njihove karakteristike. Najčešće se pratila promjena otpora termometara u ledu, za što je korišten platinski otporni termometar veće razine točnosti. Osim usporedbene provjere u ledu izvršena je i provjera promjene otpora u trojnoj točci vode. Na temelju mjerenja u trojnoj točci vode utvrđena je prosječna godišnja promjena otpora termometra od 0.3 mΩ., odnosno $\boldsymbol{a(C_{TT2,1}) = a(C_{TT2,2}) = 3\ mK}$, izraženo u jedinici temperature.

4.9 Odabir i ispitivanje karakteristika termometara za mjerenje temperature zraka u komorama saturatora i predsaturatora

4.9.1 Umjeravanje termometara PRT1 i PRT2

Budući da su za mjerenje temperature zraka u komorama saturatora i predsaturatora predviđeni termometri industrijske razine točnosti (klasa A prema IEC 60751 [69]), najprije su umjerena i preliminarno ispitana četiri termometra, od kojih su zatim odabrana dva koja su korištena u daljnjem istraživanju (PRT1 i PRT2). Termometri su umjereni u LPM-u metodom usporedbenog umjeravanja prema proceduri opisanoj u [66]. Umjeravanje je provedeno u devet temperaturnih točaka u području između -70 °C i 20 °C. Kao zone kontrolirane temperature korištene su vodena i alkoholne kupke (KUP) u koje je postavljen bakreni izotermalni blok (IZOBL) s četiri provrta za termometre. U dva provrta bloka postavljeni su etalonski termometri (SPRT1 i SPRT2), a u preostala dva provrta ispitivani termometri. Pritom su termometri iste duljine postavljeni u iste provrte, kako bi im se osigurali što sličniji uvjeti ispitivanja. Referentna temperatura određena je kao srednja vrijednost očitanja etalonskih termometara. Za mjerenje otpora termometara korišten je otporni most F700 (TOM) u kombinaciji s multipleksorom (MP) i etalonskim otporom (R_{FIX}) nazivnog otpora 100 Ω. Mjerna linija za umjeravanje termometra shematski je prikazana na Slici 54. a rezultati umjeravanja su dani u Tablici 17.



Slika 54. Linija za umjeravanje termometara za mjerenje temperature komore saturatora i predsaturatora.

Tablica 17. Rezultati umjeravanja termometara za mjerenje temperature komore saturatora i predsaturatora provedenog u LPM-u.

Serijski broj termometra	110529CP	110529CO (PRT1)		110529CN	110529CM (PRT2)	
Duljina termometra:	500 mm	500 mm		300 mm	300 mm	
Temperaturna točka T_i, (°C)	Otpor R_i, (Ω)	Otpor R_i, (Ω)	Nesigurnost (k=2) $U_i(T_i)$, (mK)	Otpor R_i, (Ω)	Otpor R_i, (Ω)	Nesigurnost (k=2) $U_i(T_i)$, (mK)
-70.203	72.1950	72.2281	±18	72.2240	72.2044	±19
-60.277	76.1647	76.1958	±16	76.1911	76.1713	±17
-49.975	80.2674	80.2972	±15	80.2898	80.2710	±17
-29.945	88.2022	88.2308	±15	88.2175	88.2017	±17
-14.954	94.1089	94.1349	±15	94.1112	94.1036	±17
-4.959	98.0301	98.0555	±15	98.0269	98.0222	±17
0.046	99.9885	100.0140	±15	99.9836	99.9799	±17
9.969	103.8639	103.8880	±15	103.8294	103.8512	±17
20.017	107.7745	107.7981	±15	107.7064	107.7578	±17

Napomene: sivom bojom su označeni stupci termometara koji nisu odabrani za daljnje istraživanje pa za njih nisu iskazane nesigurnosti umjeravanja. Razlike u mjernim nesigurnostima umjeravanja termometara PRT1 i PRT2 posljedica su razlika njihovih histereza.

Budući da je umjeravanje termometara izvršeno u devet točaka, za opisivanje ovisnosti temperature termometara o njihovom otporu korišteni su polinomi 4. stupnja [70]:

$$R = R_0 \left(1 + a \cdot T + b \cdot T^2 + c \cdot T^3 + d \cdot T^4\right) \tag{59}$$

gdje je:

R_0 - otpor termometra na temperaturi 0 °C

T - temperatura termometra

a, b, c, d - individualni koeficijenti termometra

Otpor R_0 i koeficijenti polinoma za pojedini termometar pronađeni su na temelju rezultata umjeravanja, metodom najmanjih kvadrata (Tablica 18.). Pritom je potrebno riješiti sustav jednadžbi (60).

$$\frac{\partial S}{\partial a} = 0\,;\ \frac{\partial S}{\partial b} = 0\,;\ \frac{\partial S}{\partial c} = 0\,,\ \frac{\partial S}{\partial d} = 0\,, \tag{60}$$

gdje je:

$$\begin{aligned} S &= \sum_{i=1}^{N} \left[R_i - R_0 \left(1 + a \cdot T_i + b \cdot T_i^2 + c \cdot T_i^3 + d \cdot T_i^4\right)\right]^2 \\ &= \sum_{i=1}^{N} \left[R_i - \left(R_0 + R_0 \cdot a \cdot T_i + R_0 \cdot b \cdot T_i^2 + R_0 \cdot c \cdot T_i^3 + R_0 \cdot d \cdot T_i^4\right)\right]^2 \end{aligned} \tag{61}$$

T_i – referentna temperatura u pojedinoj točci umjeravanja

R_i – otpor umjeravanog termometra u pojedinoj točci umjeravanja

Dobiveni koeficijenti su korišteni u nastavku istraživanja za izračun temperature iz izmjerenog otpora termometara.

U matričnom zapisu sustav jednadžbi (60) ima sljedeći oblik:

$$\begin{bmatrix} N & \sum_{i=1}^{N} T_i & \sum_{i=1}^{N} T_i^2 & \sum_{i=1}^{N} T_i^3 & \sum_{i=1}^{N} T_i^4 \\ \sum_{i=1}^{N} T_i & \sum_{i=1}^{N} T_i^2 & \sum_{i=1}^{N} T_i^3 & \sum_{i=1}^{N} T_i^4 & \sum_{i=1}^{N} T_i^5 \\ \sum_{i=1}^{N} T_i^2 & \sum_{i=1}^{N} T_i^3 & \sum_{i=1}^{N} T_i^4 & \sum_{i=1}^{N} T_i^5 & \sum_{i=1}^{N} T_i^6 \\ \sum_{i=1}^{N} T_i^3 & \sum_{i=1}^{N} T_i^4 & \sum_{i=1}^{N} T_i^5 & \sum_{i=1}^{N} T_i^6 & \sum_{i=1}^{N} T_i^7 \\ \sum_{i=1}^{N} T_i^4 & \sum_{i=1}^{N} T_i^5 & \sum_{i=1}^{N} T_i^6 & \sum_{i=1}^{N} T_i^7 & \sum_{i=1}^{N} T_i^8 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_0 \\ R_0 \cdot a \\ R_0 \cdot b \\ R_0 \cdot c \\ R_0 \cdot d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{N} R_i \\ \sum_{i=1}^{N} R_i \cdot T_i \\ \sum_{i=1}^{N} R_i \cdot T_i^2 \\ \sum_{i=1}^{N} R_i \cdot T_i^3 \\ \sum_{i=1}^{N} R_i \cdot T_i^4 \end{bmatrix} \tag{62}$$

Tablica 18. Koeficijenti karakteristika termometara za mjerenje temperature komore saturatora i predsaturatora.

Serijski broj termometra:	110529CP	110529CO (PRT1)	110529CN	110529CM (PRT2)
Duljina termometra:	500 mm	500 mm	300 mm	300 mm
R0, (Ω)	99.9710	99.9961	99.9613	99.9619
a, ($°C^{-1}$)	3.9125E-03	3.9105E-03	3.8969E-03	3.9097E-03
b, ($°C^{-2}$)	-6.3188E-07	-6.2468E-07	-1.1138E-06	-6.5483E-07
c, ($°C^{-3}$)	-8.0779E-10	-4.5371E-10	-9.2450E-09	-1.0227E-09
d, ($°C^{-4}$)	-1.3768E-11	-9.7871E-12	-6.6684E-11	-1.3859E-11

Napomena: sivom bojom su označeni stupci termometara koji nisu odabrani za daljnje istraživanje.

Nakon određivanja koeficijenata, za svaki je termometar izračunata srednja standardna nesigurnost njegove karakteristike, prema jednadžbi:

$$u = \sqrt{\frac{S}{\nu}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}\left[R_i - R_0\left(1 + a \cdot T_i + b \cdot T_i^2 + c \cdot T_i^3 + d \cdot T_i^4\right)\right]^2}{N - m}}\ , \tag{63}$$

gdje je:

$\nu = N\text{-}m$ - broj efektivnih stupnjeva slobode sustava

N - broj umjernih točaka

M - broj koeficijenata određenih na temelju umjeravanja (odn. stupanj polinoma karakteristike termometra uvećan za jedan)

Ovaj podatak koristio se kao jedan od kriterija prilikom odabira termometara za nastavak istraživanja (Tablica 19.), pri čemu je termometar s manjom nesigurnošću ocijenjen prihvatljivijim.

4.9.2 Ispitivanje histereze termometara PRT1 i PRT2

Histereza se kod otpornih termometara očituje kao promjena otpora na određenoj temperaturi, ovisno o temperaturama kojima je termometar prethodno izložen. Glavni uzrok histereze je naprezanje koje nastaje u platini zbog razlike u njenom toplinskom širenju (odnosno skupljanju) u odnosu na toplinsko širenje podloge na koju je učvršćena [71, 72]. Histereza kod platinskih otpornih termometara predstavlja jedan od najvećih doprinosa u ukupnoj nesigurnosti mjerenja temperature [73]. Zbog toga će se koristiti kao kriterij pri odabiru

termometara za daljnje istraživanje, kao i za procjenu mjerne nesigurnosti umjeravanja termometara. Ispitivanje histereze provedeno je u temperaturnim točkama 10 °C, -30 °C i -70 °C, najprije silaznim, a zatim uzlaznim redoslijedom. Kao zona kontrolirane temperature korištena je alkoholna kupka Kambič (KUP). Razlika očitanja ispitivanih i etalonskih termometara (Tablica 19.) praćena je pomoću linije za umjeravanje termometara (Slika 54.).

Tablica 19. Rezultati preliminarnog ispitivanja četiri termometra radi selekcije za daljnje istraživanje.

Namjena termometra:	Mjerenje temperature u saturacijskoj komori		Ispitivanje predsaturatora	
Oznaka termometra:	(PRT1)		(PRT2)	
Serijski broj termometra:	110529CP	110529CO	110529CN	110529CM
Duljina termometra:	500 mm		300 mm	
Standardna devijacija reziduala polinoma 4. reda $T=T(R)$, mK	1.9	0.9	8.0	1.2
Odstupanje od etalona pri ponovljenom mjerenju u temp. točki 10 °C, $(T_{ISPITANIK}-T_{ETALON})_{SILAZNO}$, mK	3.4	0.9	-38.3	1.6
Odstupanje od etalona pri ponovljenom mjerenju u temp. točki -30 °C, $(T_{ISPITANIK}-T_{ETALON})_{SILAZNO}$, mK	6.2	4.5	-22.9	5.0
Odstupanje od etalona pri ponovljenom mjerenju u temp. točki -70 °C, mK	3.1	3.2	3.6	3.1
Odstupanje od etalona pri ponovljenom mjerenju u temp. točki -30 °C, $(T_{ISPITANIK}-T_{ETALON})_{SILAZNO}$, mK	-6.1	-3.6	-12.0	-5.4
Odstupanje od etalona pri ponovljenom mjerenju u temp. točki 10 °C, $(T_{ISPITANIK}-T_{ETALON})_{SILAZNO}$, mK	-6.1	-5.7	-0.7	-5.5
Histereza u točki -30 °C $\boldsymbol{2a\,(C_{TI5,3})}$, mK	12.3	**8.1**	10.9	**10.4**
Histereza u točki 10 °C $\boldsymbol{2a\,(C_{TI5,3})}$, mK	9.5	**6.6**	37.6	**7.1**
Standardna devijacija očitanja termometra u kupki na temperaturi 10 °C (459 očitanja u periodu ≈15h), mK	6.3	6.4	13.3	6.7
Standardna devijacija očitanja termometra u kupki na temperaturi -70 °C (280 očitanja u periodu ≈9h), mK	1.1	0.9	0.9	1.0
Standardna devijacija očitanja termometra u trojnoj točki vode (0.01 °C, 85 očitanja u periodu 28 min), mK	1.4	0.3	0.5	0.4
Standardna devijacija očitanja termometra u trojnoj točki žive (-38.8 °C, 120 očitanja u periodu 40 min), mK	0.38	0.45	0.72	0.83

Napomena: sivom bojom su označene karakteristike lošijeg termometra, gledano po pojedinom kriteriju.

Histereza termometara izračunata je zatim sljedeće jednadžbe:

$$\Delta T_{\mathrm{HIST}} = \left| \left(T_{\mathrm{ISPITANIK}} - T_{\mathrm{ETALON}} \right)_{\mathrm{SILAZNO}} - \left(T_{\mathrm{ISPITANIK}} - T_{\mathrm{ETALON}} \right)_{\mathrm{UZLAZNO}} \right| \tag{64}$$

pri čemu je pozitivan kriterij za izbor termometara bio njen manji iznos.

Za vrijeme ispitivanja histereze, pratila su se i očitanja termometara na temperaturama 10 °C i -70 °C, u trajanju od najmanje 8h. Dobiveni podaci također su se koristili pri odabiru termometara, a pozitivan kriterij predstavljala je veća stabilnost očitanja (manja standardna devijacija). Kako bi se umanjila nesigurnost ispitivanja zbog temperaturne stabilnosti zone kontrolirane temperature, stabilnosti očitanja termometara također je ispitana i na temperaturama trojne točke vode i trojne točke žive, u trajanju od najmanje 28 minuta.
Na temelju rezultata ispitivanja prikazanih u Tablici 19., za daljnje istraživanje odabrani su termometri sa serijskim brojevima 110529CO (PRT1) i 110529CM (PRT2).

4.9.3 Određivanje nesigurnosti umjeravanja termometara PRT1 i PRT2

Iako je postupak usporedbenog umjeravanja termometara i način određivanja pripadne mjerne nesigurnosti otprije poznat i opisan u priručniku kvalitete Laboratorija [66], u nastavku će, zbog razlika u odnosu na uobičajeni postupak, biti izveden matematički model primjenjiv na predmetno umjeravanje. Kod uobičajenog postupka umjeravanja predviđena je upotreba otpornog mosta koji mjeri otpor termometara, dok je predmetno umjeravanje izvršeno mostom koji prikazuje odnos otpora. Iz ovog su razloga u matematički model uključene dodatne sastavnice nesigurnosti, vezane uz etalonski otpornik te su modificirane sastavnice vezane uz otporni most. Određivanje mjerne nesigurnosti izvršeno je u skladu s GUM metodom [31, 74].

4.9.4 Nesigurnost određivanja temperature zone kontrolirane temperature PRT1 i PRT2

Određivanje otpora pojedinog etalonskog termometra u jednoj umjernoj točci vrši se prema modelu:

$$R\left(T_{\mathrm{S},i}\right) = \left(X_{\mathrm{TS},i} + C_{\mathrm{XTS1},i} + C_{\mathrm{XTS2},i}\right) \cdot \left(R_{\mathrm{S},i} + C_{\mathrm{RS1},i} + C_{\mathrm{RS2},i}\right) \tag{65}$$

gdje je:

$R\left(T_{\mathrm{S},i}\right) = X_{\mathrm{TS},i} \cdot R_{\mathrm{S},i}$ - srednja vrijednost otpora *i*-tog etalonskog termometra za vrijeme umjeravanja u pojedinoj temperaturnoj točci

i - indeks etalonskog termometra i opreme korištene za mjerenje otpora *i*-tog etalonskog termometra

$X_{\mathrm{TS},i}$ - očitanje s otpornog mosta tijekom mjerenja otpora *i*-tog etalonskog termometra (aritmetička sredina n=20 očitanja)

$C_{\mathrm{XTS1},i}$ - ispravak zbog nesigurnosti mosta kojim je mjeren otpor *i*-tog etalonskog termometra, uključuje nelinearnost

$C_{\mathrm{XTS2},i}$ - ispravak zbog rezolucije mosta

$R_{\mathrm{S},i}$ - otpor iz umjernice etalonskog otpornika

$C_{\mathrm{RS1},i}$ - ispravak zbog promjene vrijednosti otpora između dva umjeravanja (drift)

$C_{\mathrm{RS2},i}$ - ispravak zbog promjene temperature etalonskog otpornika (u odnosu na temperaturu pri kojoj je umjeren)

Nakon što je izmjeren otpor etalonskih termometara, potrebno je izračunati pripadajuću temperaturu $T_{\mathrm{S},i}$, te izvršiti daljnju korekciju pomoću jednadžbe kojom se dobiva srednja temperatura zone kontrolirane temperature T_{ZKT}:

$$T_{\mathrm{ZKT}} = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(T_{\mathrm{S},i} + C_{\mathrm{TS1},i} + C_{\mathrm{TS2},i}\right)}{n} + C_{\mathrm{GRAD}} \tag{66}$$

gdje je:

T_{ZKT} - srednja temperatura zone kontrolirane temperature

$T_{\mathrm{S},i}$ - temperatura *i*-tog etalonskog termometra

n - broj korištenih etalonskih termometara (kod predmetnog umjeravanja n=2)

$C_{\mathrm{TS1},i}$ - ispravak temperature *i*-tog etalonskog termometra na temelju podataka iz umjernice

$C_{\mathrm{TS2},i}$ - ispravak temperature *i*-tog etalonskog termometra zbog promjene vrijednosti otpora između dva umjeravanja (drift)

C_{GRAD} - ispravak zbog nestabilnosti i nehomogenosti temperaturnog polja unutar radnog volumena zone kontrolirane temperature (kupke)

Za preračunavanje promjena otpora etalonskih termometara $R_{\mathrm{TS},i}$ u pripadne promjene temperature, koristi se sljedeći izraz:

$$\Delta T_{\mathrm{S},i} = \Delta R_{\mathrm{TS},i} \cdot \left(\frac{\partial R_{\mathrm{TS},i}}{\partial T} \right)\Bigg|_{T=T_{\mathrm{S},i}}^{-1} \tag{67}$$

Uvrštavanjem izraza (65) i (67) u izraz (66), dobiva se oblik jednadžbe prikladan za primjenu u budžetu nesigurnosti:

$$\begin{aligned} T_{\mathrm{ZKT}} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\Bigg(& T_{\mathrm{S},i}\left(X_{\mathrm{TS},i}\cdot R_{\mathrm{S},i}\right) + X_{\mathrm{TS},i}\cdot\left(C_{\mathrm{RS1},i}+C_{\mathrm{RS2},i}\right)\cdot\left(\frac{\partial R_{\mathrm{TS},i}}{\partial T}\right)\Bigg|_{T=T_{\mathrm{S},i}}^{-1} + \\ & + \left(C_{\mathrm{XTS1},i}+C_{\mathrm{XTS2},i}\right)\cdot\left(R_{\mathrm{S},i}+C_{\mathrm{RS1},i}+C_{\mathrm{RS2},i}\right)\cdot\left(\frac{\partial R_{\mathrm{TS},i}}{\partial T}\right)\Bigg|_{T=T_{\mathrm{S},i}}^{-1} + C_{\mathrm{TS1},i} + C_{\mathrm{TS2},i}\Bigg) + C_{\mathrm{GRAD}} \end{aligned} \tag{68}$$

gdje je:

$\left(\frac{\partial R_{\mathrm{TS},i}}{\partial T}\right)\Big|_{T=T_{\mathrm{S},i}}^{-1}$ - recipročna vrijednost koeficijenta osjetljivosti otpora *i*-tog etalonskog termometra na promjenu temperature

Pri izvođenju jednadžbe (68) u obzir je uzeta i činjenica da se za mjerenje otpora etalonskih termometara koristi računalni program (poglavlje 3.13) koji očitanje omjera s mosta $X_{\mathrm{TS},i}$ množi s otporom etalonskog otpornika $R_{\mathrm{S},i}$ te iz ovog umnoška određuje temperaturu termometra $T_{\mathrm{S},i}\left(X_{\mathrm{TS},i}\cdot R_{\mathrm{S},i}\right)$. Pritom program ne vrši ispravke očitanja mosta ($C_{\mathrm{XTS1},i}$ i $C_{\mathrm{XTS2},i}$), niti ispravke vezane uz otpor etalonskog otpornika ($C_{\mathrm{RS1},i}$ i $C_{\mathrm{RS2},i}$). Iznosi ovih ispravaka većinom su jednaki nuli, ali im je pridružena određena nesigurnost pa se u modelu moraju uzeti u obzir.

Ovisnost otpora etalonskih termometara (SPRT1 i SPRT2) o temperaturi $R=R(T)$ opisana je sljedećim jednadžbama (izvedeno iz izraza (44) do (48), poglavlje 4.8.1):

- Za temperaturno područje od -189.3 °C do 0.01 °C

$$\frac{R_{\mathrm{TS},i}}{R_{0.01}} - a\cdot\left(\frac{R_{\mathrm{TS},i}}{R_{0.01}}-1\right) - b\cdot\left(\frac{R_{\mathrm{TS},i}}{R_{0.01}}-1\right)\cdot\ln\left(\frac{R_{\mathrm{TS},i}}{R_{0.01}}\right) = \exp\left\{A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i\cdot\left[\frac{\ln\left(T/273.16\ \mathrm{K}\right)+1.5}{1.5}\right]^i\right\} \tag{69}$$

- Za temperaturno područje od 0.01 °C do 660.3 °C

$$a\cdot\left(\frac{R_{\mathrm{TS},i}}{R_{0.01}}-1\right)+b\cdot\left(\frac{R_{\mathrm{TS},i}}{R_{0.01}}-1\right)^2+c\cdot\left(\frac{R_{\mathrm{TS},i}}{R_{0.01}}-1\right)^3=C_0+\sum_{i=1}^{9}C_i\cdot\left[\frac{T/K-754.15\ \mathrm{K}}{481}\right]^i \tag{70}$$

gdje je:

A_i, C_i - koeficijenti referentnih funkcija $Wr(T_{90})$ (Tablica 14.)

a, b, c - individualni koeficijenti termometra za pojedino temperaturno područje upotrebe (Tablica 15.)

$R_{0.01}$ - otpor termometra na temperaturi trojne točke vode (T=0.01 °C, Tablica 13.)

Zbog složenosti navedenih izraza, temperatura etalonskih termometra pronalazi se iterativnim postupkom prema dijagramu na Slici 55., dok se koeficijenti osjetljivosti određuju numerički:

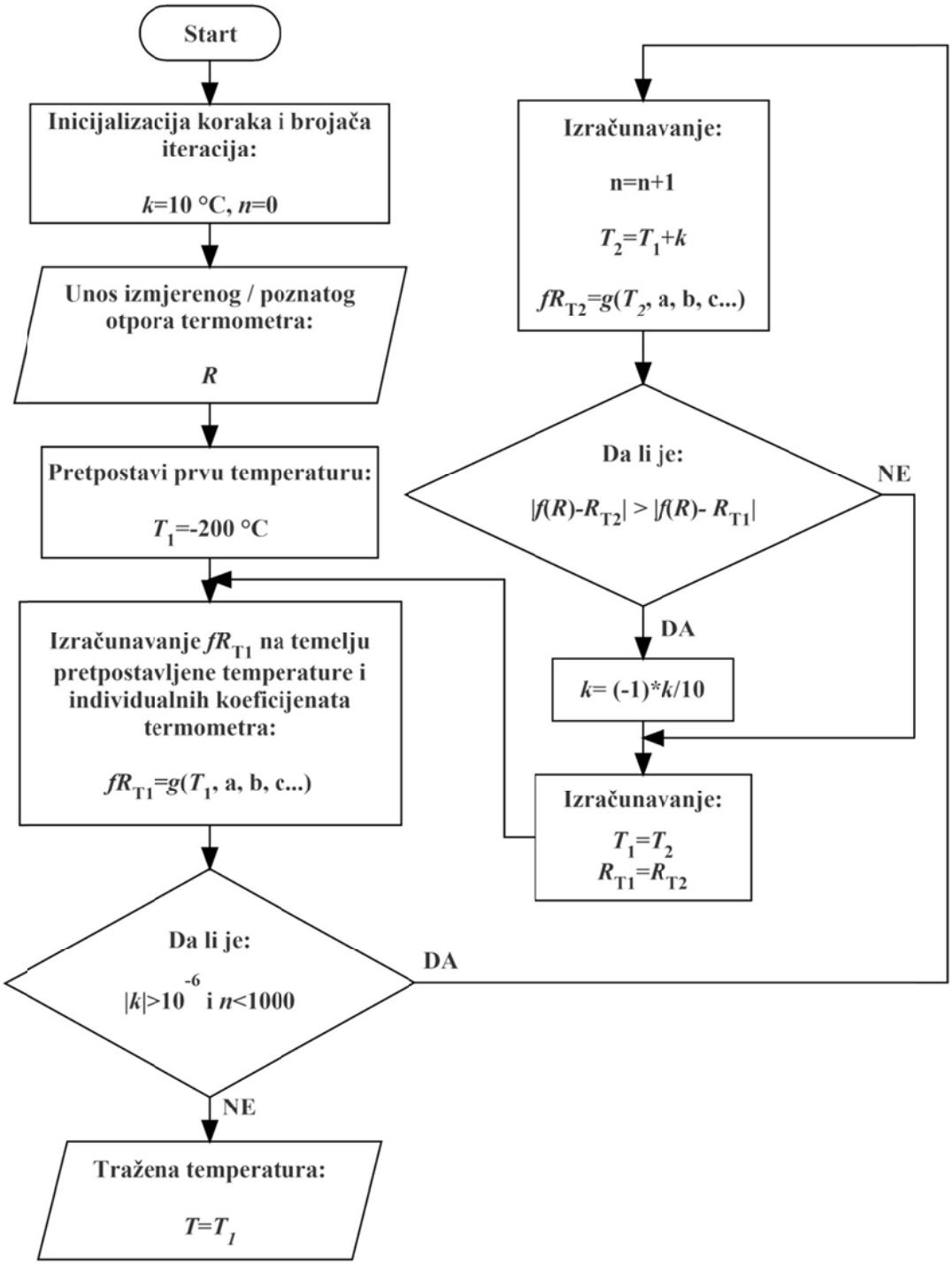
$$\left.\frac{\partial T}{\partial R}\right|_{T=T_{\mathrm{S},i}}\approx\frac{\Delta T}{\Delta R}=\frac{T\left(R\left(T_{\mathrm{S},i}\right)+\frac{\Delta R}{2}\right)-T\left(R\left(T_{\mathrm{S},i}\right)-\frac{\Delta R}{2}\right)}{\Delta R},\quad \Delta\mathrm{R}<<\left(\text{tipično } 10^{-4}\ \Omega\right) \tag{71}$$

Primjenom izraza (34) na modele (65), (66) i (68) dobivaju se modeli nesigurnosti temperature zone kontrolirane temperature:

$$\begin{aligned}u^2\left(R_{\mathrm{TS},i}\right)=&\left[u^2\left(X_{\mathrm{TS},i}\right)+u^2\left(C_{\mathrm{XTS1},i}\right)+u^2\left(C_{\mathrm{XTS2},i}\right)\right]\cdot\left(R_{\mathrm{S},i}+C_{\mathrm{RS1},i}+C_{\mathrm{RS2},i}\right)^2\\&+\left[u^2\left(R_{\mathrm{S},i}\right)+u^2\left(C_{\mathrm{RS1},i}\right)+u^2\left(C_{\mathrm{RS2},i}\right)\right]\cdot\left(X_{\mathrm{TS},i}+C_{\mathrm{XTS1},i}+C_{\mathrm{XTS2},i}\right)^2\end{aligned} \tag{72}$$

$$u^2\left(T_{\mathrm{ZKT}}\right)=\frac{\sum_{i=1}^{n}\left[u^2\left(T_{\mathrm{S},i}\right)+u^2\left(C_{\mathrm{TS1},i}\right)+u^2\left(C_{\mathrm{TS2},i}\right)\right]}{n^2}+u^2\left(C_{\mathrm{GRAD}}\right) \tag{73}$$

$$\begin{aligned}u^2\left(T_{\mathrm{ZKT}}\right)=\frac{1}{n^2}\Bigg\{&\sum_{i=1}^{n}\left[u^2\left(X_{\mathrm{TS},i}\right)+u^2\left(C_{\mathrm{XTS1},i}\right)+u^2\left(C_{\mathrm{XTS2},i}\right)\right]\cdot\left(R_{\mathrm{S},i}+C_{\mathrm{RS1},i}+C_{\mathrm{RS2},i}\right)^2\cdot\left(\frac{\partial R_{\mathrm{TS},i}}{\partial T}\right)\Bigg|_{T=T_{\mathrm{S},i}}^{-2}+\\&+\left[u^2\left(R_{\mathrm{S},i}\right)+u^2\left(C_{\mathrm{RS1},i}\right)+u^2\left(C_{\mathrm{RS2},i}\right)\right]\cdot\left(X_{\mathrm{TS},i}+C_{\mathrm{XTS1},i}+C_{\mathrm{XTS2},i}\right)^2\cdot\left(\frac{\partial R_{\mathrm{TS},i}}{\partial T}\right)\Bigg|_{T=T_{\mathrm{S},i}}^{-2}+\\&+u^2\left(C_{\mathrm{TS1},i}\right)+u^2\left(C_{\mathrm{TS2},i}\right)\Bigg\}+u^2\left(C_{\mathrm{GRAD}}\right)\end{aligned} \tag{74}$$



Slika 55. Dijagram toka za iterativnu metodu određivanja temperature T iz otpora R termometra - ista metoda je upotrebljavana za sve oblike korištenih funkcija $f(R)=g(T)$.

Sve sastavnice koje utječu na mjernu nesigurnost određivanja temperature zone kontrolirane temperature za temperaturnu točku umjeravanja -70 °C prikazane su u Tablici 20. Iznosi nesigurnosti pojedinačnih sastavnica utvrđeni su ili metodom A, na temelju više ponovljenih

mjerenja (npr. $u\left[T_{S,i}\left(X_{TS,i}\cdot R_{S,i}\right)\right]$ i $u\left(X_{TS,i}\right)$ prema jednadžbi (43) ili metodom B na temelju podataka iz umjernica, tehničkih podataka i zasebnih ispitivanja korištenih instrumenata i dodatne opreme.

Tablica 20. Primjer budžeta mjerne nesigurnosti određivanja temperature zone kontrolirane temperature prilikom umjeravanja termometara PRT1 i PRT2 u temperaturnoj točci -70 °C.

Izvor mjerne nesigurnosti:	Oznaka x_i	Vrijednost	Nesigurnost $u(x_i)$	Koef. osj. $\partial T/\partial x_i$	Doprinos $u(T_{ZKT})$
Temperatura etalonskog termometra SPRT1	$T_{S,1}(X_{TS,1}\cdot R_{S,1})$	-70.2038 °C	0.09 mK		
Umjeravanje etalonskog termometra SPRT1	$C_{TS1,1}$	0 mK	3.50 mK	0.50 mK/mK	1.75 mK
Promjena otpora etalonskog termometra SPRT1 između dva umjeravanja	$C_{TS2,1}$	0 mK	3.46 mK	0.50 mK/mK	1.73 mK
Temperatura etalonskog termometra SPRT2	$T_{S,2}(X_{TS,2}\cdot R_{S,1})$	-70.2018 °C	0.05 mK		
Umjeravanje etalonskog termometra SPRT2	$C_{TS1,2}$	0 mK	3.50 mK	0.50 mK/mK	1.75 mK
Promjena otpora etalonskog termometra SPRT2 između dva umjeravanja	$C_{TS2,2}$	0 mK	3.46 mK	0.50 mK/mK	1.73 mK
Očitanje omjera s otporrnog mosta (SPRT1)	$X_{TS,1}$	0.182562 [-]	0.09 ppm	0.49 mK/ppm	0.04 mK
Očitanje omjera s otporrnog mosta (SPRT2)	$X_{TS,2}$	0.182065 [-]	0.05 ppm	0.49 mK/ppm	0.02 mK
Nelinearnost otpornog mosta	$C_{XTS1,1}$	0 ppm	0.60 ppm	0.69 mK/ppm	0.41 mK
Rezolucija otpornog mosta	$C_{XTS2,1}$	0 ppm	0.29 ppm	0.69 mK/ppm	0.20 mK
Umjeravanje etalonskog otpornika	$R_{S,1}$	100.00026 Ω	0.04 mΩ	1.25 mK/mΩ	0.04 mK
Promjena otpora etalonskog otpornika između dva umjeravanja	$C_{RS1,1}$	0 Ω	0.02 mΩ	1.25 mK/mΩ	0.03 mK
Temperatura etalonskog otpornika	$C_{RS2,1}$	0 Ω	0.10 mΩ	1.25 mK/mΩ	0.12 mK
Prostorna nehomogenost temperaturnog polja u radnom volumenu zone kontrolirane temperature	C_{GRAD}	0 mK	5.83 mK	1.00 mK/mK	5.83 mK
KORIGIRANA TEMPERATURA		**T_{ZKT}= -70.203 °C**		**NESIGURNOST ZONE:**	**6.8 mK**

4.9.5 Doprinos umjeravanih termometara PRT1 i PRT2 ukupnoj nesigurnosti umjeravanja

Otpor umjeravanog termometra određuje se pomoću sljedećeg modela:

$$R_{\mathrm{X}}\left(T_{\mathrm{X}}\right)=\left(X_{\mathrm{RX}}+C_{\mathrm{XRX1}}+C_{\mathrm{XRX2}}\right)\cdot\left(R_{\mathrm{S}}+C_{\mathrm{RS1}}+C_{\mathrm{RS2}}\right)+C_{\mathrm{HIST}}\cdot\left.\frac{\partial R_{\mathrm{X}}}{\partial T_{\mathrm{X}}}\right|_{T_{\mathrm{X}}=T_{\mathrm{ZKT}}}+C_{\mathrm{ZKT}}\cdot\left.\frac{\partial R_{\mathrm{X}}}{\partial T_{\mathrm{X}}}\right|_{T_{\mathrm{X}}=T_{\mathrm{ZKT}}} \tag{75}$$

gdje je:

$R_{\mathrm{X}}\left(T_{\mathrm{X}}\right)$ - otpor umjeravanog termometra na temperaturi zone kontrolirane temperature

X_{RX} - očitanje s otpornog mosta tijekom mjerenja otpora umjeravanog termometra (aritmetička sredina n=20 očitanja)

C_{HIST} - ispravak zbog histereze umjeravanog termometra

$C_{\mathrm{ZKT}}=T_{\mathrm{X}}-T_{\mathrm{ZKT}}$ - ispravak zbog razlike temperatura zone i umjeravanog termometra

$\left.\frac{\partial R_{\mathrm{X}}}{\partial T_{\mathrm{X}}}\right|_{T_{\mathrm{X}}=T_{\mathrm{ZKT}}}$ - koeficijent osjetljivosti otpora o temperaturi, u temperaturnoj točci $T_{\mathrm{X}}=T_{\mathrm{ZKT}}$

$R_{\mathrm{S}}, C_{\mathrm{RS1}}, C_{\mathrm{RS2}}, X_{\mathrm{RX}}, C_{\mathrm{XRX1}}, C_{\mathrm{XRX2}}$ - slično kao i u izrazu (65)

Jednadžba za izračun koeficijenta osjetljivosti $\left.\frac{\partial R_{\mathrm{X}}}{\partial T_{\mathrm{X}}}\right|_{T_{\mathrm{X}}=T_{\mathrm{ZKT}}}$ dobiva se deriviranjem izraza (59):

$$\left.\frac{\partial R_{\mathrm{X}}}{\partial T_{\mathrm{X}}}\right|_{T_{\mathrm{X}}=T_{\mathrm{ZKT}}}=R_0\left(a+2\cdot b\cdot T_{\mathrm{ZKT}}+3\cdot c\cdot T_{\mathrm{ZKT}}^2+4\cdot d\cdot T_{\mathrm{ZKT}}^3\right) \tag{76}$$

Primjenom izraza (34) na model (75), dolazi se do modela nesigurnosti umjeravanja termometra:

$$\begin{aligned}u^2\left(R_{\mathrm{X}}\right)=&\left[u^2\left(X_{\mathrm{RX}}\right)+u^2\left(C_{\mathrm{XRX1}}\right)+u^2\left(C_{\mathrm{XRX2}}\right)\right]\cdot\left(R_{\mathrm{S}}+C_{\mathrm{RS1}}+C_{\mathrm{RS2}}\right)^2\\&+\left[u^2\left(R_{\mathrm{S}}\right)+u^2\left(C_{\mathrm{RS1}}\right)+u^2\left(C_{\mathrm{RS2}}\right)\right]\cdot\left(X_{\mathrm{RX}}+C_{\mathrm{XRX1}}+C_{\mathrm{XRX2}}\right)^2\\&+u^2\left(C_{\mathrm{HIST}}\right)\cdot\left.\frac{\partial R_{\mathrm{X}}}{\partial T_{\mathrm{X}}}\right|_{T_{\mathrm{X}}=T_{\mathrm{ZKT}}}^2+u^2\left(C_{\mathrm{ZKT}}\right)\cdot\left.\frac{\partial R_{\mathrm{X}}}{\partial T_{\mathrm{X}}}\right|_{T_{\mathrm{X}}=T_{\mathrm{ZKT}}}^2\end{aligned} \tag{77}$$

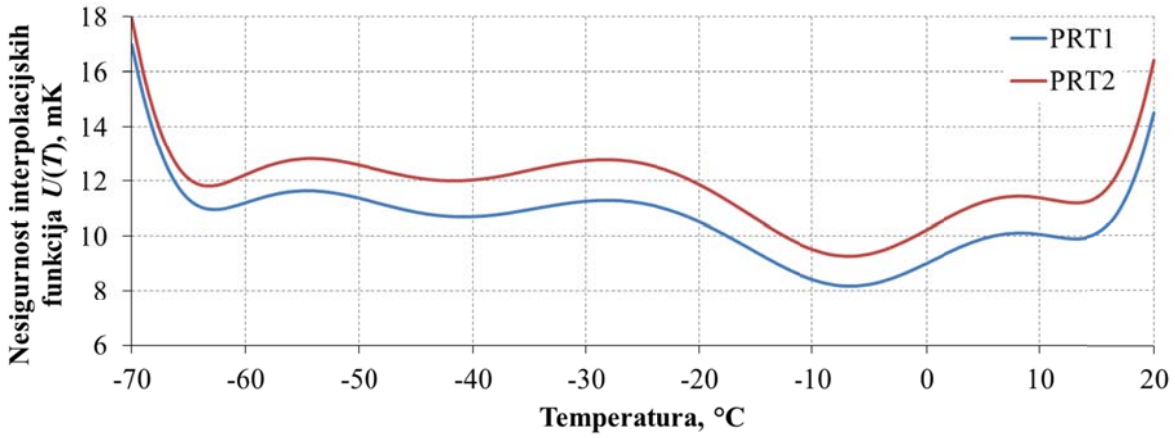
Sastavnice mjerne nesigurnosti umjeravanja za temperaturnu točku -70 °C prikazane su u Tablici 21. Iznosi nesigurnosti pojedinačnih sastavnica utvrđeni su ili metodom A (npr. $u\left(X_{\mathrm{RX}}\cdot R_{\mathrm{S}}\right)$) ili metodom B na temelju podataka iz umjernica, tehničkih podataka i zasebnih ispitivanja korištenih instrumenata i dodatne opreme.

Tablica 21. Primjer budžeta nesigurnosti umjeravanja termometara PRT1 i PRT2 u temperaturnoj točci -70 °C.

Izvor mjerne nesigurnosti	Oznaka x_i	Vrijednost	Nesigurnost $u(x_i)$	Koef. osj. $\partial T/\partial x_i$	Doprinos $u(T_{ZKT})$
Izmjereni otpor umjeravanog termometra (PRT1 ili PRT2)	$X_{RX} \cdot R_S$	72.22808 Ω	0.03 mΩ	mΩ/mΩ	mΩ
Histereza umjeravanog termometra	C_{HIST}	0 mK	5.20 mK	0.40 mΩ/mK	2.08 mΩ
Očitanje omjera s otporrnog mosta	$X_{TS,1}$	0.722279 [-]	0.27 ppm	0.10 mΩ/ppm	0.03 mΩ
Nelinearnost otpornog mosta	$C_{XTS1,1}$	0 ppm	0.60 ppm	0.10 mΩ/ppm	0.06 mΩ
Rezolucija otpornog mosta	$C_{XTS2,1}$	0 ppm	0.29 ppm	0.10 mΩ/ppm	0.03 mΩ
Umjeravanje etalonskog otpornika	$R_{S,1}$	100.00026 Ω	0.04 mΩ	0.72 mΩ/mΩ	0.03 mΩ
Promjena otpora etalonskog otpornika između dva umjeravanja	$C_{RS1,1}$	0 Ω	0.02 mΩ	0.72 mΩ/mΩ	0.02 mΩ
Temperatura etalonskog otpornika	$C_{RS2,1}$	0 Ω	0.10 mΩ	0.72 mΩ/mΩ	0.07 mΩ
Devijacija temperature zone kontrolirane temperature	C_{ZKT}	0 mK	6.81 mK	0.40 mΩ/mK	2.72 mΩ
KORIGIRANI OTPOR		**R_X= 72.22808 Ω**	**NESIGURNOST UMJERAVANJA (k=1):**		**3.4 mΩ** / **8.6 mK**

Nesigurnosti umjeravanja termometara PRT1 i PRT2 u ostalim temperaturnim točkama dane su u Tablici 17., gdje su prikazane s faktorom pokrivanja k=2, koji odgovara pouzdanosti od 95%. U budžetu nesigurnosti realizacije injišta/rosišta zraka, dobivena nesigurnost umjeravanja termometra ima oznaku $\boldsymbol{u(C_{TT1,3}) = U(T)/2.}$

Za određivanje nesigurnosti koeficijenata interpolacijske funkcije (Tablica 18. i jednadžba (59)) korištena je Monte Carlo metoda, na način opisan u poglavlju 4.8.1.



Slika 56. Nesigurnost interpolacijske funkcije termometara PRT1 i PRT2 $U(T)$, izražena s faktorom pokrivanja k=2.

4.9.6 Ispitivanje samozagrijavanja termometra za mjerenje temperature komore saturatora (PRT1)

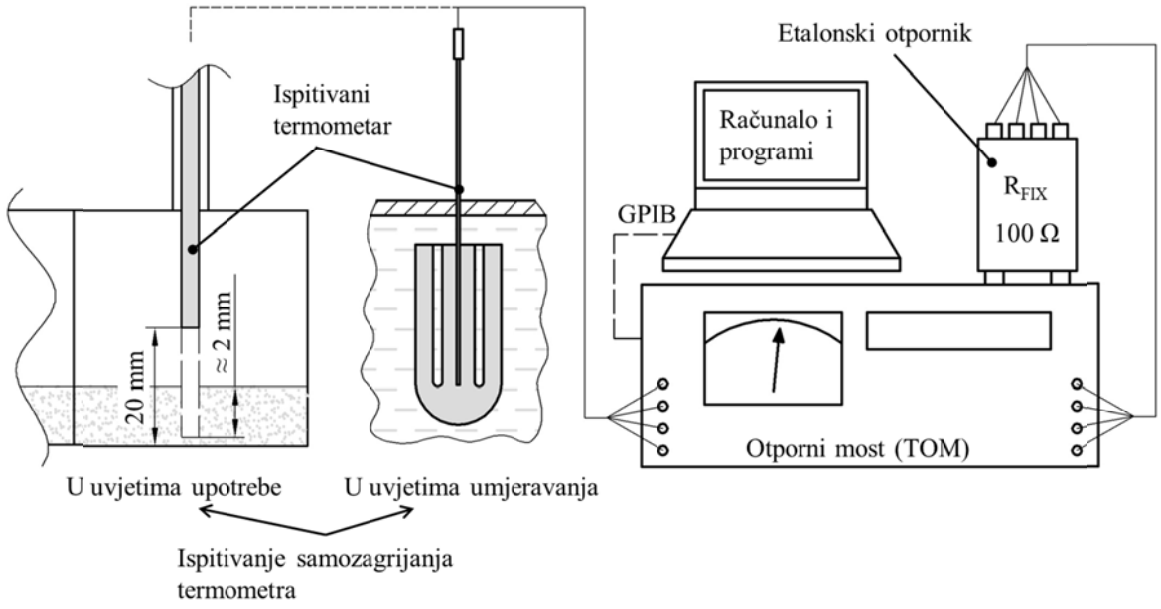
Samozagrijavanje platinskih otpornih termometra u uvjetima upotrebe može biti jedan od najutjecajnijih sastavnica u ukupnoj nesigurnosti mjerenja temperature [75]. Stoga ga je potrebno utvrditi u uvjetima umjeravanja te i u uvjetima upotrebe termometra. Iako je ispitivanje samozagrijavanja u uvjetima stabilne temperature relativno jednostavno (uz određenu nesigurnost), ono je u uvjetima realnih mjerenja znatno otežano. Poteškoće nastaju kao posljedica tranzijentnih pojava, koje u uvjetima nestabilne temperature nikada ne iščeznu u potpunosti.

U ovom radu ispitano je samozagrijavanje termometra predviđenog za mjerenje temperature u komori saturatora (PRT1). Budući da se termometar za mjerenje temperature predsaturatora (PRT2) u uobičajenom radu generatora injišta/rosišta zraka ne koristi, ispitivanje njegovog samozagrijavanja nije izvršeno.

Mjerni sustav za ispitivanje samozagrijavanja termometra sastojao se otpornog mosta proizvođača ASL, model F18 s deklariranom točnošću 0.1 ppm u kombinaciji s etalonskim otpornikom nazivnog otpora 100 Ω. Most je preko GPIB sučelja bio povezan s računalom. Automatsko bilježenje očitanja s mosta, pronalaženje pripadne temperature kao i promjena struje kroz ispitivani termometar vršeni su pomoću računalnog programa opisanog u poglavlju 3.13.

Samozagrijavanje termometra ispitano je u uvjetima umjeravanja te u radnim uvjetima na temperaturama <-50 °C, -35 °C, -5 °C i 10 °C. Za vrijeme ispitivanja u uvjetima umjeravanja termometar je bio smješten u bakreni izotermalni blok, pri čemu se u bloku nije nalazio niti jedan drugi termometar.

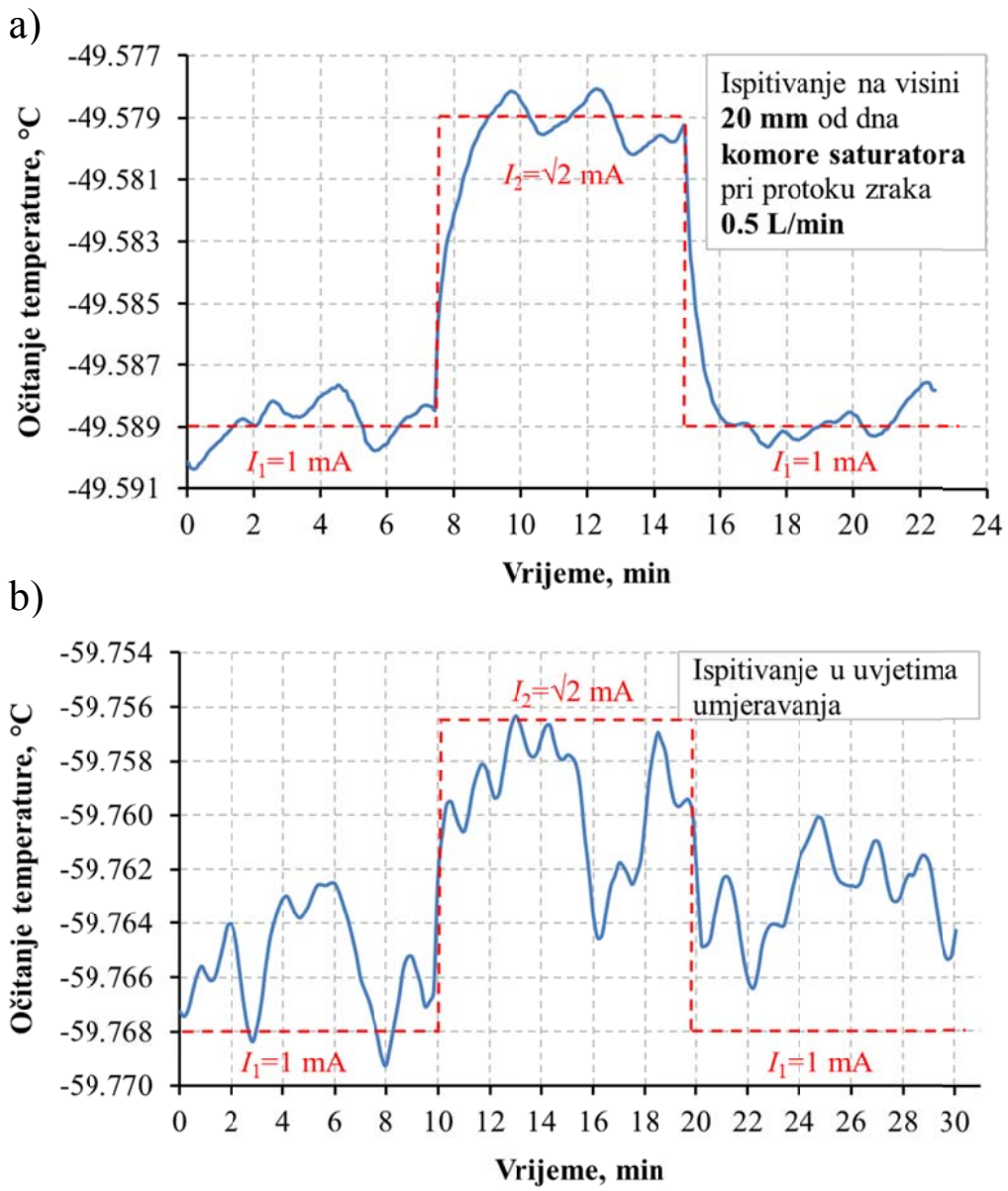
Ispitivanje u radnim uvjetima provedeno je s termometrom smještenim u komori saturatora na visinama 20 mm te 1.5 mm od dna komore. Komora saturatora je u oba slučaja bila napunjena vodom do razine 10 mm (≈ 8 mm leda zbog razlike u gustoćama leda i vode). Shematski prikaz mjerne linije s položajima termometra u komori saturatora prikazan je na Slici 57. Ispitivanje je izvršeno pri protocima zraka od 0.5 $L \cdot min^{-1}$ i 2 $L \cdot min^{-1}$. Korištena je metoda s dvije struje I_1=1 mA i I_2=√2 mA, gdje je pri svakoj struji izvršeno najmanje $N/3$=60 očitanja temperature. Vremenski razmaci između očitanja iznosili su 5 s za ispitivanja u radnim uvjetima (veća stabilnost temperature) te 10 s za ispitivanja u uvjetima umjeravanja (manja stabilnost temperature).



Slika 57. Linija za ispitivanje samozagrijavanja termometra za mjerenje temperature zraka u komori saturatora.

Ovisno o stabilnosti temperature, u svakoj točci mjerenja vršilo se između deset i 114 promjena struje (manje promjena kod veće stabilnosti). Primjeri dijagrama dobivenih mjerenjem samozagrijanja u radnim uvjetima i u uvjetima umjeravanja prikazani su na Slici 58.

Zbog relativno velike nestabilnosti temperature (naročito kod ispitivanja u uvjetima umjeravanja), ovdje nije bilo moguće primijeniti tradicionalan način određivanja samozagrijavanja opisan u poglavlju 4.8.2, već je osmišljena nova metoda obrade podataka dobivenih mjerenjem. Podaci se pritom obrađuju u dvije faze. U prvoj fazi se, za pojedine uvjete mjerenja, određuje srednje trajanje stabilizacije termometra nakon skokovite promjene struje, t_{TRANZ}. U drugoj fazi se struji I_1 pripisuje posljednje očitanje temperature prije promjene struje, $T(I_1)$ (Očitanje $j=N/3$, gdje je j indeks promatranog očitanja temperature a N ukupan broj očitanja temperature kod jednog mjerenja s dvije struje) dok se struji I_2 pripisuje prva temperatura očitana po isteku vremena određenog u prošlom koraku (u odnosu na trenutak promjene struje), $T(I_2)$ (Očitanje $j=N/3+m(t_{TRANZ})$, gdje je $m(t_{TRANZ})$ broj očitanja koji odgovara trajanju stabilizacije termometra). Pronalaženje vremena stabilizacije termometra vrši se pomoću programa izrađenog u programskom jeziku Visual Basic (u sklopu tabličnog kalkulatora Excel). Program se izvršava prema algoritmu prikazanom na Slici 59. a primjer dijagrama za praćenje njegovog rada dan je na Slici 60.



Slika 58. Primjeri dijagrama dobivenih mjerenjem samozagrijavanja termometra PRT1 u uvjetima upotrebe (a) i uvjetima umjeravanja (b).

Samozagrijavanje se nakon pronalaženja temperatura $T(I_1)$ i $T(I_2)$ izračunava pomoću jednadžbe (58) (poglavlje 4.8.2). Kako bi se potvrdila primjenjivost opisane metode, određivanje samozagrijavanja izvršeno je i pomoću dodatne metode. Ovdje se kod pojedine struje određivala srednja vrijednosti najmanje deset očitanja temperature. Pritom program kod pojedine struje povećava broj promatranih očitanja, sve dok ovo povećanje rezultira smanjenjem standardne nesigurnosti tipa A (jednadžba 43). Promatra se najmanje deset očitanja koja prethode trenutku promjene struje te najmanje deset očitanja nakon promjene struje, po isteku prethodno određenog vremena stabilizacije termometra t_{TRANZ}. Razlike u iznosima samozagrijanja dobivenim na opisane načine kreću se u granicama od 0.0 mK do

0.8 mK. U uvjetima upotrebe utvrđeno je tipično vrijeme stabilizacije termometra od $t_{\mathrm{TRANZ}} = 55$ s ± 30 s dok je u uvjetima umjeravanja utvrđeno vrijeme od $t_{\mathrm{TRANZ}} = 30$ s. Rezultati ispitivanja samozagrijavanja prikazani su na Slikama 61. i 62.

Matematički modeli za određivanje samozagrijavanja i procjenu pripadne nesigurnosti dani su sljedećim izrazima:

$$\begin{aligned} SZ &= T\left(I_2 = \sqrt{2}\ \mathrm{mA}\right) - T\left(I_1 = 1\ \mathrm{mA}\right) = T_{\mathrm{I2}} - T_{\mathrm{I1}} \\ &= \left[\left(X_{\mathrm{I2}} + C_{\mathrm{XI11}} + C_{\mathrm{XI12}}\right) - \left(X_{\mathrm{I1}} + C_{\mathrm{XI21}} + C_{\mathrm{XI22}}\right)\right] \cdot \left(R_{\mathrm{S}} + C_{\mathrm{RS2}}\right) \cdot \left.\frac{\partial T_{\mathrm{X}}}{\partial R_{\mathrm{X}}}\right|_{T_{\mathrm{X}} = \frac{T_{\mathrm{I1}} + T_{\mathrm{I2}}}{2}} \\ &+ \left(C_{\mathrm{I2}} - C_{\mathrm{I1}}\right) \cdot \left.\frac{\partial T_{\mathrm{X}}}{\partial I_{\mathrm{X}}}\right|_{T_{\mathrm{X}} = \frac{T_{\mathrm{I1}} + T_{\mathrm{I2}}}{2}} \end{aligned} \tag{78}$$

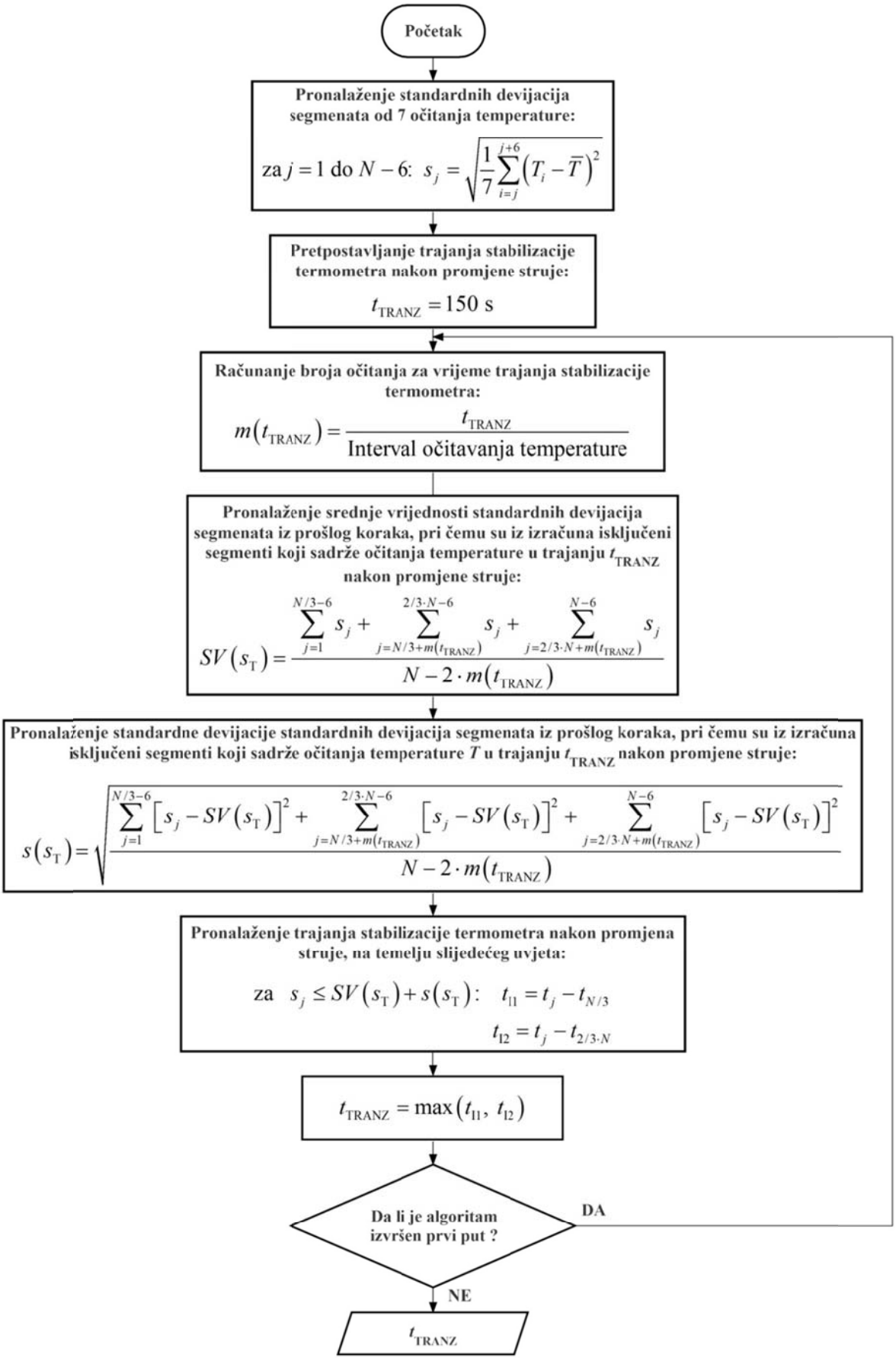
$$\begin{aligned} u^2\left(SZ\right) &= u^2\left(T_{\mathrm{I1}}\right) + u^2\left(T_{\mathrm{I2}}\right) + \left[2 \cdot u^2\left(C_{\mathrm{X1}}\right) + 2 \cdot u^2\left(C_{\mathrm{X2}}\right)\right] \cdot \left(R_{\mathrm{S}}\right)^2 \cdot \left.\frac{\partial T_{\mathrm{X}}}{\partial R_{\mathrm{X}}}\right|^2_{T_{\mathrm{X}} = \frac{T_{\mathrm{I1}} + T_{\mathrm{I2}}}{2}} \\ &+ \left[u^2\left(R_{\mathrm{S}}\right) + u^2\left(C_{\mathrm{RS2}}\right)\right] \cdot \left(X_{\mathrm{I2}} - X_{\mathrm{I1}}\right)^2 \cdot \left.\frac{\partial T_{\mathrm{X}}}{\partial R_{\mathrm{X}}}\right|^2_{T_{\mathrm{X}} = \frac{T_{\mathrm{I1}} + T_{\mathrm{I2}}}{2}} + \\ &+ \left[u^2\left(C_{\mathrm{I1}}\right) + u^2\left(C_{\mathrm{I2}}\right)\right] \cdot \left.\frac{\partial T_{\mathrm{X}}}{\partial I_{\mathrm{X}}}\right|^2_{T_{\mathrm{X}} = \frac{T_{\mathrm{I1}} + T_{\mathrm{I2}}}{2}} + u^2\left(C_{\mathrm{PON}}\right) \end{aligned} \tag{79}$$

Značenje pojedinih članova izraza (78) i (79) dano je u primjeru budžeta nesigurnosti (Tablica 22.).

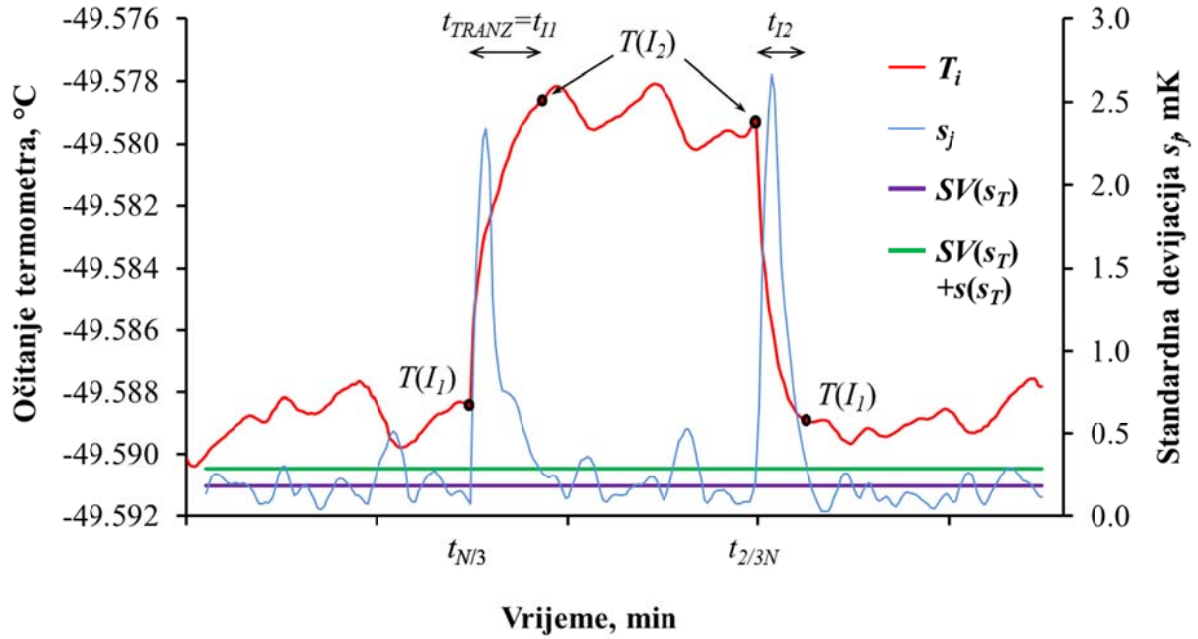
Proširene nesigurnosti ispitivanja samozagrijavanja u uvjetima upotrebe kreću se u granicama od **0.6 mK do 1.7 mK,** dok se u uvjetima umjeravanja ove vrijednosti nalaze u granicama od **2.0 mK do 3.0 mK** (faktor pokrivanja k=2). Budući da se ispravak zbog samozagrijavanja **($C_{\mathrm{TT3,2}}$)** određuje kao razlika između samozagrijavanja u uvjetima upotrebe i samozagrijavanja u uvjetima umjeravanja, pripadna standardna nesigurnost ove razlike računa se pomoću jednadžbe:

$$u\left(C_{\mathrm{TT3,3}}\right) = \sqrt{u^2(SZ_{upotreba}) + u^2(SZ_{umjeravanje})} \tag{80}$$

Rezultirajući doprinos samozagrijavanja termometra na ukupnu nesigurnost realizacije ***u*($C_{\mathrm{TT3,3}}$)** kreće se u granicama od **1.1 mK** do **3.5 mK**.



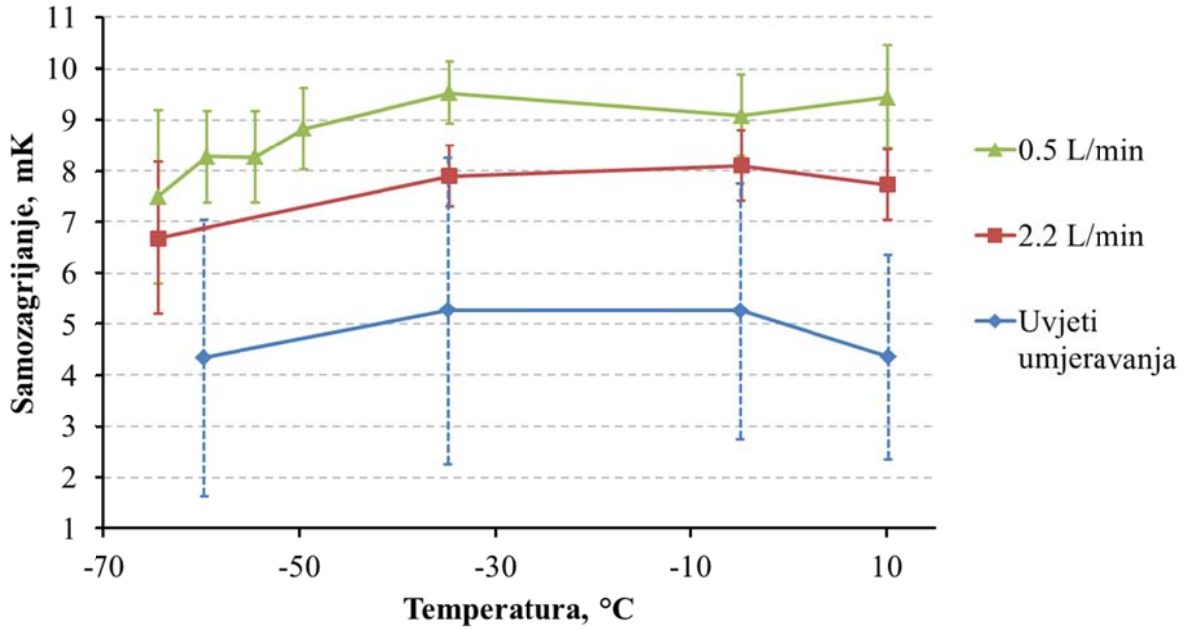
Slika 59. Algoritam za pronalaženje vremena stabilizacije termometra nakon promjene struje.



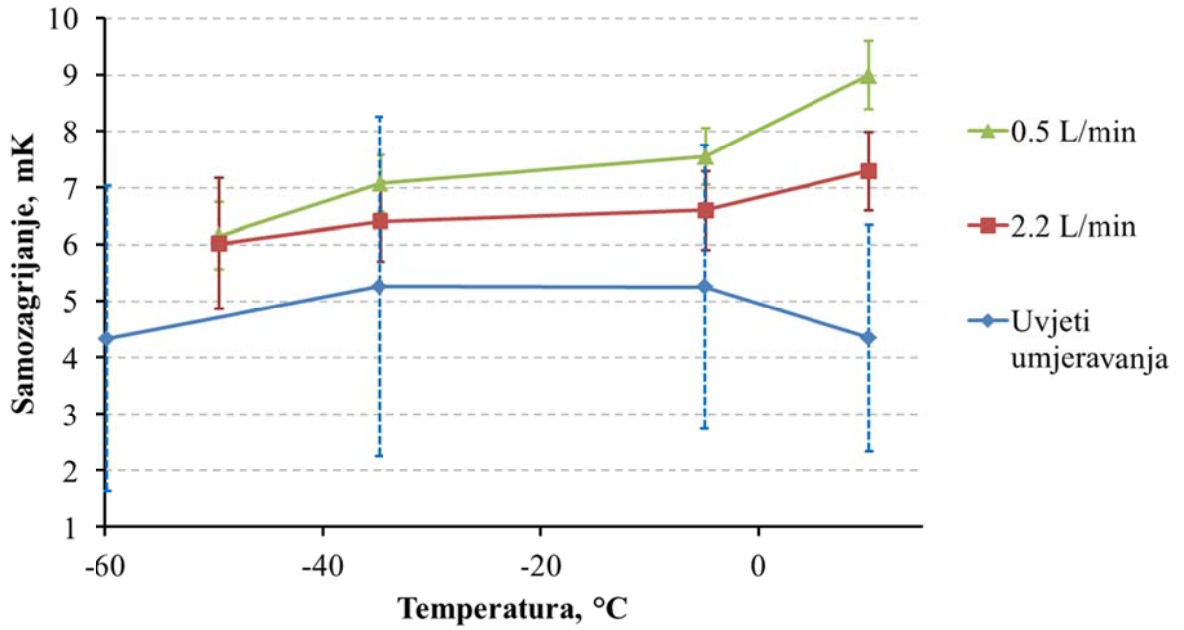
Slika 60. Dijagram uz pojašnjenje algoritma za traženje vremena stabilizacije ispitivanog termometra nakon promjene struje.

Tablica 22. Primjer budžeta nesigurnosti za ispitivanje samozagrijavanja termometra PRT1 postavljanog na visinu 1.5 mm od dna saturacijske komore u temperaturnoj točci -50 °C, pri protoku zraka od 2.2 L·min^{-1}.

Izvor mjerne nesigurnosti	Oznaka x_i	Vrijednost	Nesigurnost $u(x_i)$	Koef. osj. $\partial T/\partial x_i$	Doprinos $u(T_{ZKT})$
Temperatura ispitivanog termometra PRT1 pri struji I_1	T_{I1}	-49.5950 °C	0.36 mK	1.00 mK/mK	0.36 mK
Temperatura ispitivanog termometra PRT1 kod struje I_2	T_{I2}	-49.5886 °C	0.27 mK	1.00 mK/mK	0.27 mK
Očitanje omjera s otporrnog mosta kod mjerenja sa strujom I_1	X_{I1}	0.804483 [-]			
Očitanje omjera s otporrnog mosta kod mjerenja sa strujom I_2	X_{I2}	0.804509 [-]			
Nelinearnost otpornog mosta	C_{X1}	0 ppm	0.08 ppm	0.25 mK/ppm	0.03 mK
Rezolucija otpornog mosta	C_{X2}	0 ppm	0.03 ppm	0.25 mK/ppm	0.01 mK
Umjeravanje etalonskog otpornika	R_S	100.00026 Ω	0.04 mΩ	0.00 mK/mΩ	0.00 mK
Temperatura etalonskog otpornika	C_{RS2}	0 Ω	0.10 mΩ	0.00 mK/mΩ	0.00 mK
Ispravak struje I_1	C_{I1}	0 mA	0.01 mA	15.4 mK/mA	0.09 mK
Ispravak struje I_2	C_{I2}	0 mA	0.01 mA	15.4 mK/mA	0.13 mK
Ponovljivost mjerenja	C_{PON}	0 mK	0.36 mK	1.00 mK/mK	0.36 mK
SAMOZAGRIJANJE, SZ= 6.4 mK		**NESIGURNOST (k=2), U(SZ)= 1.2 mK**			



Slika 61. Rezultati ispitivanja samozagrijavanja termometra PRT1 u uvjetima upotrebe na poziciji 20 mm od dna saturatora (u struji zraka) te u uvjetima umjeravanja.



Slika 62. Rezultati ispitivanja samozagrijavanja termometra PRT1 u uvjetima upotrebe na poziciji 1.5 mm od dna saturatora (u ledu/vodi) te u uvjetima umjeravanja.

4.9.7 Vremenska promjena karakteristike termometara PRT1 i PRT2 u periodu između umjeravanja

Utvrđivanje vremenske promjene otpora termometra izvršeno je umjeravanjem u trojnoj točci vode. Mjerenja su provedena u vremenskom razmaku od 17 mjeseci pri čemu je izmjerena prosječna godišnja promjena otpora od -2.0 mΩ., odn. $\boldsymbol{a(C_{TT2,3})}$ **= -5.1 mK**, izraženo u jedinici temperature.

4.10 Određivanje nesigurnosti zbog provođenja topline kroz tijela termometara SPRT1, SPRT2 i PRT1

Budući da termometri za mjerenje temperature saturatora nisu potpuno uronjeni u radni medij kupke, neuronjeni dio tijela termometra nalazi se u doticaju sa zrakom čija je temperatura viša od temperature kupke. Zbog razlike u temperaturama uronjenog i neuronjenog dijela termometra, pojavljuje se toplinski tok kroz tijelo termometra koji zagrijava osjetnik i tako uzrokuje pogrešku prilikom mjerenja temperature. Jednostavnim modelom provođenja topline kroz tijelo termometra u blizini njegovog vrha moguće je povezati pogrešku mjerenja temperature s dubinom uranjanja termometra [76]:

$$\Delta T_{\mathrm{m}} = \left(T_{\mathrm{sobe}} - T_{kup}\right) \cdot K \cdot \exp\left(\frac{-L}{D_{\mathrm{eff}}}\right) \tag{81}$$

gdje je:

ΔT_{m} - pogreška u mjerenju temperature zbog provođenja topline kroz tijelo termometra

T_{sobe} - temperatura zraka u okolini neuronjenog tijela termometra

T_{kup} - temperatura medija u kupki

K - konstanta približno jednaka, ali ipak manja od 1

L - dubina uranjanja osjetnika termometra

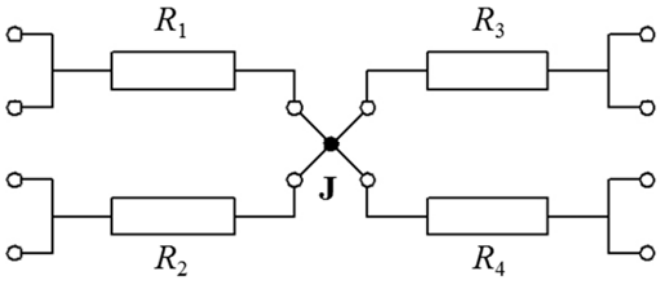
D_{eff} - efektivni promjer termometra

Glavni nedostatak predmetne jednadžbe je nepoznavanje konstanti K i D_{eff}, koje ovise o toplinskom otporu između termometra i okoline te o toplinskim kapacitetima termometra i kupke. U uvjetima intenzivnog miješanja medija kupke, predmetna jednadžba ipak pruža zadovoljavajuću razinu točnosti. Pritom se za D_{eff} uvrštava vanjski promjer tijela termometra uz K=1. Budući da točan položaj osjetnika unutar tijela termometra nije poznat, poželjno je od duljine uranjanja termometra oduzeti duljinu osjetnika, L i ovu vrijednost uvrstiti u jednadžbu. Uvrste li se u jednadžbu (81) vrijednosti za najnepovoljniji slučaj realizacije

($D_{\mathrm{eff,SPRT1}}$ = 6.35 mm, $L_{\mathrm{SPRT1}} = L_{\mathrm{uron}}$-$L_{\mathrm{osj}}$ = 200 mm, T_{sobe} = 30 °C i T_{kup}= -70 °C), dolazi se do iznosa pogreške: $\boldsymbol{C_{\mathrm{TT4},i} = \Delta T_{\mathrm{m}} = 4.6 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{mK} \approx 0\ \mathrm{mK}}$. Nesigurnost ispravka konzervativno je procijenjena na $\boldsymbol{u(C_{\mathrm{TT4},i}) = 1\ \mathrm{mK}}$.

4.11 Ispitivanje karakteristika termometrijskog otpornog mosta

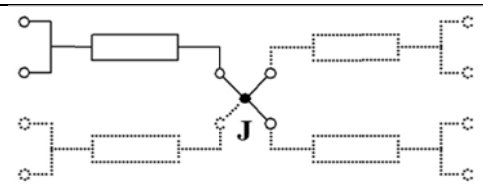
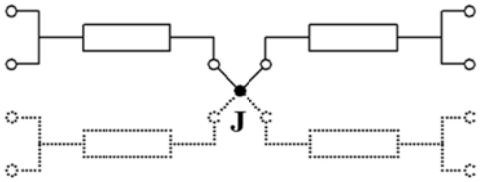
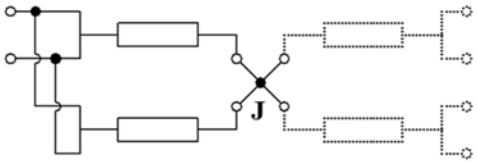
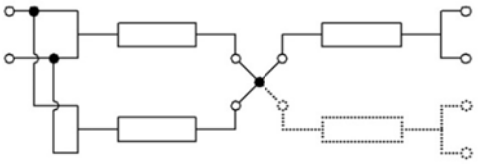
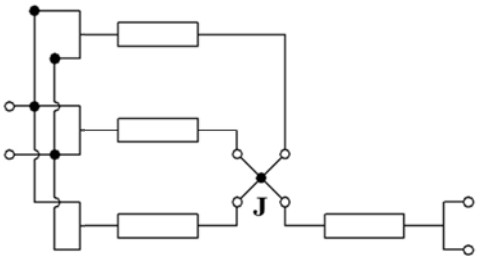
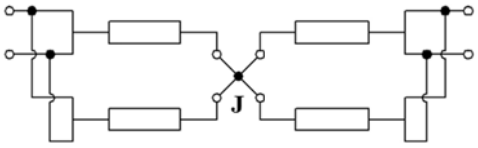
Ispitivanje karakteristika mostova ključno je za određivanje njihovog utjecaja na ukupnu nesigurnost mjerenja otpora, odn. temperature i za otkrivanje nepravilnosti u njihovom radu koje ukazuju na mogući kvar. Nacionalni mjeriteljski instituti koriste nekoliko metoda za ispitivanje termometrijskih otpornih mostova, među kojima je i ona pomoću kalibratora otpornih mostova (RBC) [77-79]. Za ispitivanje nelinearnosti i točnosti mostova, u LPM-u se koristi komercijalni kalibrator proizvođača Isotech, model RBC100M. Teorijske osnove, princip rada i postupak ispitivanja otpornih mostova upotrebom RBC-a detaljno su opisani u literaturi [80-83]. RBC sadrži četiri otpornika povezana u konfiguraciju sličnu Hamonovom spoju, prikazanom na Slici 63.



Slika 63. Hamonov spoj.

Povezivanjem ovih otpornika u različitim kombinacijama serijskih i paralelnih spojeva, RBC na svom izlazu može ostvariti 35 različitih otpora u rasponu od 15.9 Ω do 126.8 Ω. Moguće kombinacije otpornika prikazane su u Tablici 23. Ovih 35 otpora koristi se za određivanje nelinearnosti mosta.

Tablica 23. Prikaz 35 mogućih kombinacija dobivenih pomoću četiri osnovna otpornika ugrađena u RBC. U tablici je s „+“ označen serijski a s „//“ paralelni spoj otpornika.

Shema i otpori spojeva	Shema i otpori spojeva
 R_1, R_2, R_3, R_4	 R_1+R_2, R_1+R_3, R_1+R_4, R_2+R_3, R_2+R_4, $R_3+ R_4$
 $R_1//R_2$, $R_1//R_3$, $R_1//R_4$, $R_2//R_3$, $R_2//R_4$, $R_3//R_4$	 $R_1+R_2//R_3$, $R_1+R_2//R_4$, $R_1+R_3//R_4$, $R_2+R_1//R_3$, $R_2+R_1//R_4$, $R_2+R_3//R_4$, $R_3+R_1//R_2$, $R_3+R_1//R_4$, $R_3+R_2//R_4$, $R_4+R_1//R_2$, $R_4+R_1//R_3$, $R_4+R_2//R_3$
 $R_1+R_2//R_3//R_4$, $R_2+R_1//R_3//R_4$, $R_3+R_1//R_2//R_4$, $R_4+R_1//R_2//R_3$	 $R_1//R_2+//R_3//R_4$, $R_1//R_3+//R_2//R_4$, $R_1//R_4+//R_2//R_3$

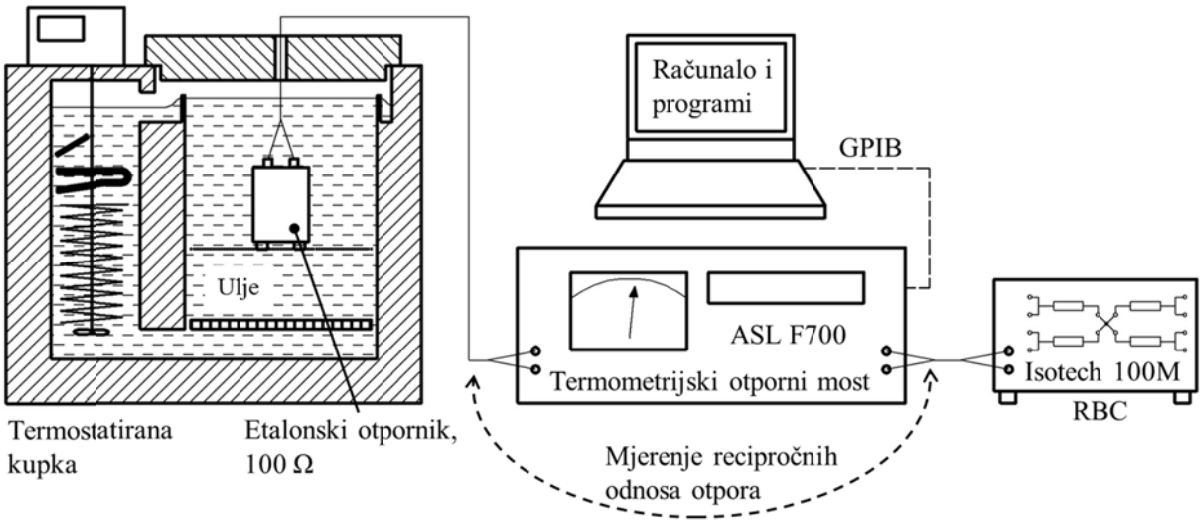
U sustavu za realizaciju injišta/rosišta zraka predviđena je upotreba otpornog mosta ASL F700A, koji prikazuje odnos otpora termometra (Rt) i etalonskog otpornika (Rs). Most se uobičajeno koristi s postavkama „gain“ 10^3, širina frekvencijskog opsega 1 Hz i struja 1 mA, pa su se iste postavke koristile i za njegovo ispitivanje. U svrhu ispitivanje nelinearnosti, na ulazni je konektor mosta umjesto termometra priključen RBC, dok je na drugi konektor priključen etalonski otpornik proizvođača Tinsley, model 5685A nazivnog otpora 100 Ω. Otpornik je umjeren pri temperaturi 23 °C pa je za vrijeme ispitivanja bio smješten u termometrijsku kupku punjenu uljem na istoj temperaturi, dok je RBC bio smješten na sobnoj temperaturi bez posebne regulacije. Za vrijeme ispitivanja mosta temperatura sobe se kretala u granicama 22±1 °C, pri čemu deklarirane granice pogreške otpora RBC-a iznose ±0.1 ppm.

Nakon ispitivanja nelinearnosti, RBC i etalonski otpornik priključeni su na most na suprotne konektore, čime je omogućeno ispitivanje dodatnih 30 recipročnih vrijednosti odnosa otpora. Broj recipročnih vrijednosti odnosa otpora ograničen je radnim područjem mosta, koje se nalazi u granicama između 0.000000 i 4.000000. Ispitivanjem recipročnih vrijednosti odnosa otpora, moguće je odrediti pogrešku mosta. Nominalne vrijednosti normalnih i recipročnih omjera otpora prikazane su u Tablici 24., dok je linija za ispitivanje karakteristika mosta shematski prikazana na Slici 64.

Tablica 24. Nominalni odnosi otpora korišteni prilikom ispitivanja karakteristika mosta F700 (≤ 4.000).

Nominalni odnosi otpora					Nominalni recipročni odnosi otpora				
0.159	0.366*	0.511	0.648	0.913	0.788	1.189	1.576	2.044	3.366
0.177	0.415	0.533	0.663	0.953	0.863	1.26	1.645	2.105	3.541
0.207	0.428	0.543	0.683	0.970	0.930	1.32	1.726	2.191	
0.208	0.446	0.574	0.725	1.000	1.000	1.378	1.741	2.24	
0.250	0.457	0.580	0.757	1.076	1.030	1.464	1.841	2.339	
0.282*	0.475*	0.608	0.793*	1.159	1.050	1.508	1.877	2.41	
0.297	0.489	0.634	0.841	1.268	1.096	1.542	1.958	2.733	

* Omjeri ostvareni pomoću osnovnih otpornika RBC-a



Slika 64. Linija za ispitivanje karakteristika termometrijskog otpornog mosta pomoću RBC-a.

Za određivanje referentnih omjera otpora korišten je računalni program isporučen s RBC-om. Referentne omjere otpora RBC-a (R_1 do R_4) i etalonskog otpornika (R_s) moguće je odrediti na više načina. U ovom su slučaju najprije pronađeni osnovni omjeri otpora R_1/R_s, R_2/R_s, R_3/R_s i R_4/R_s, koji minimiziraju razlike između izmjerenih i izračunatih vrijednosti za sve kombinacije odnosa otpora, nakon čega su na temelju osnovnih izračunati i svi ostali referentni omjeri. Osnovni omjeri otpora pronalaze se metodom najmanjih kvadrata, pri čemu računalo traži vrijednosti kojima se postiže minimalna varijanca razlika između izmjerenih i izračunatih vrijednosti za sve korištene omjere otpora, prema jednadžbi (82):

$$s^2 = \frac{1}{N-\rho} \cdot \sum_{i=1}^{n} \left(X_{i,\text{mjer}} - X_{i,\text{rač}} \right)^2 \tag{82}$$

gdje je:

s^2 - varijanca razlike omjera otpora određenih mjerenjem i metodom najmanjih kvadrata

N - broj izmjerenih omjera otpora

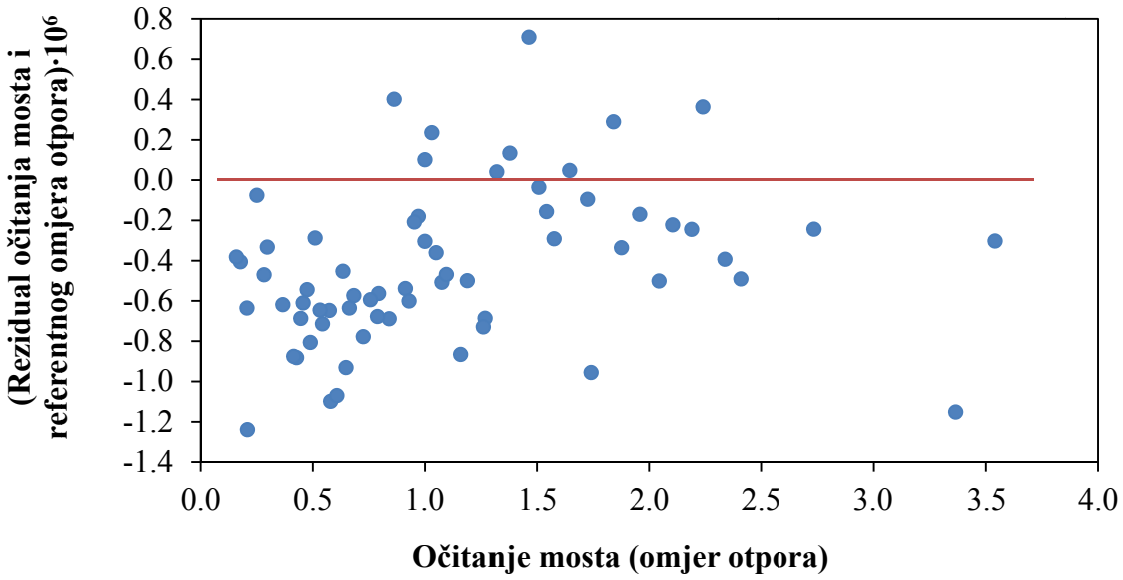
$\rho = 4$ - broj parametara pronađenih metodom najmanjih kvadrata (razlika N-ρ predstavlja broj stupnjeva slobode vezano uz varijancu s)

i - indeks pojedinog izmjerenog omjera otpora

$X_{i,\text{mjer}}$ - omjeri otpora izmjereni mostom

$X_{i,\text{rač}}$ - omjeri otpora određeni metodom najmanjih kvadrata

Prilikom ispitivana nelinearnosti mosta utvrđena je pripadajuća standardna devijacija reziduala u iznosu od $2.916 \cdot 10^{-7}$ dok standardna devijacija vezana uz utvrđivanje granica pogreške iznosi $\boldsymbol{u(C_{XTT1})} = 5.995 \cdot 10^{-7}$. Proširena mjerna nesigurnost očitanja mosta određena je pomoću jednadžbe $U = \pm k \cdot s$, a iznosi $\boldsymbol{U(C_{XTT1}) = 1.2 \cdot 10^{-6}}$ (uz faktor pokrivanja k=2). Rezultati ispitivanja mosta prikazani su na Slici 65.



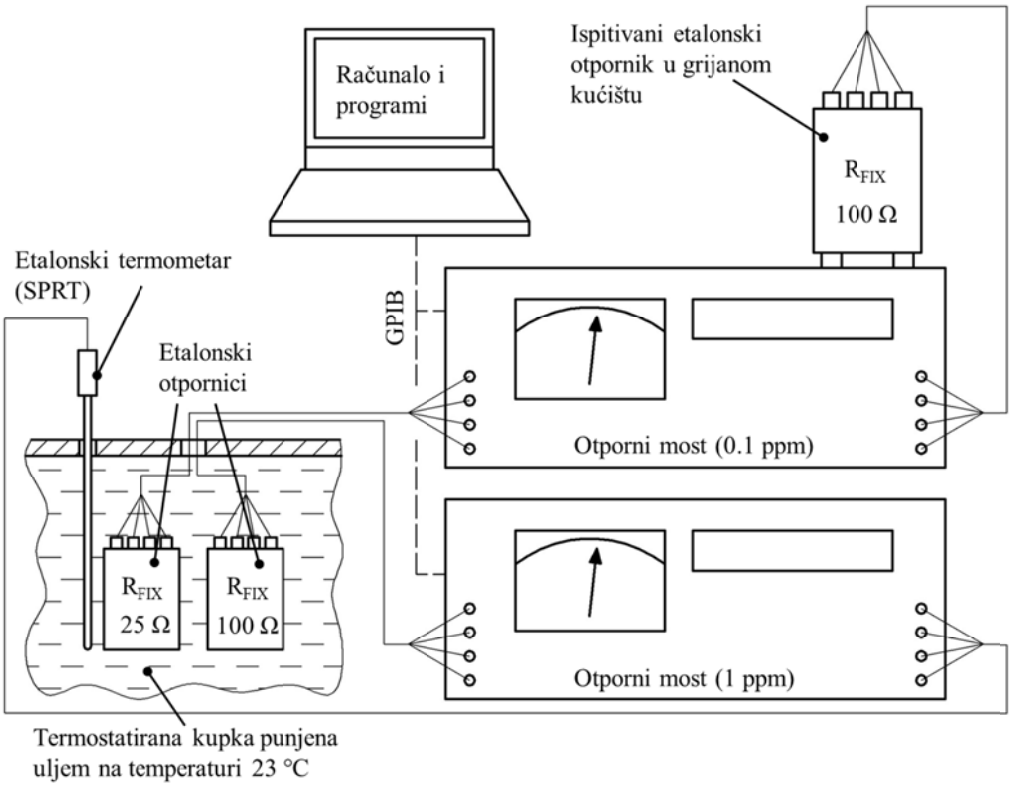
Slika 65. Rezultati ispitivanja termometrijskog otpornog mosta.

Umjeravanjem je utvrđena maksimalna pogreška mosta u iznosu od $1.24 \cdot 10^{-6}$, koja je nešto veća od deklarirane maksimalne pogreške u iznosu ±1 ppm (za omjere otpora manje od 1.000000).

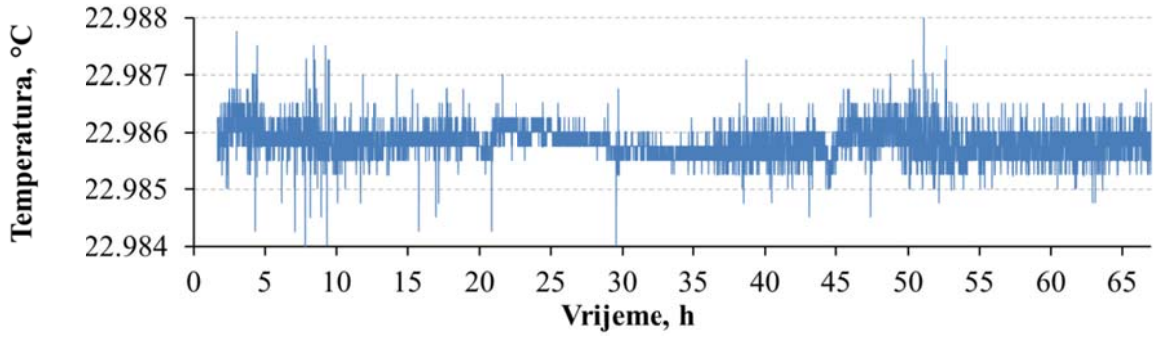
4.12 Ispitivanje karakteristika etalonskog otpornika

Ispitivanje stabilnosti etalonskog otpornika u termostatiranom kućištu izvršeno je pomoću otpornog mosta ASL F18, rezolucije 0.1 ppm i etalonskog otpornika smještenog u uljnu kupku. Pošto etalonski otpornik u ulju ima nazivni otpor 25 Ω, na most je spojen preko ulaznog priključka za termometar. Time je omogućeno korištenje predmetnog mosta jer je omjer otpora 25 Ω / 100 Ω manji od 1.3, što predstavlja najveći omjer koji je ovim mostom moguće izmjeriti. Otpor etalonskog otpornika u kupki je temperaturno kompenziran za razliku temperature kupke u odnosu na temperaturu umjeravanja. Mjerenje temperature kupke izvršeno je istovremeno s mjerenjem stabilnosti etalonskog otpornika. Pritom je korišten otporni most ASL F700A u kombinaciji s fiksnim otporom nominalnog otpora 100 Ω i etalonski platinski otporni termometar. Linije za ispitivanje stabilnosti etalonskog otpornika i praćenje temperature kupke shematski su prikazane na Slici 66. Ispitivanjem stabilnosti temperature kupke za fiksne otpore utvrđeno je da su se, u trajanju od 65 sati, oscilacije temperature kretale u granicama ± 3.5 mK (pripadne oscilacije otpora ispitivanog etalonskog otpornika su na razini ± 0.7 μΩ), Slika 67.

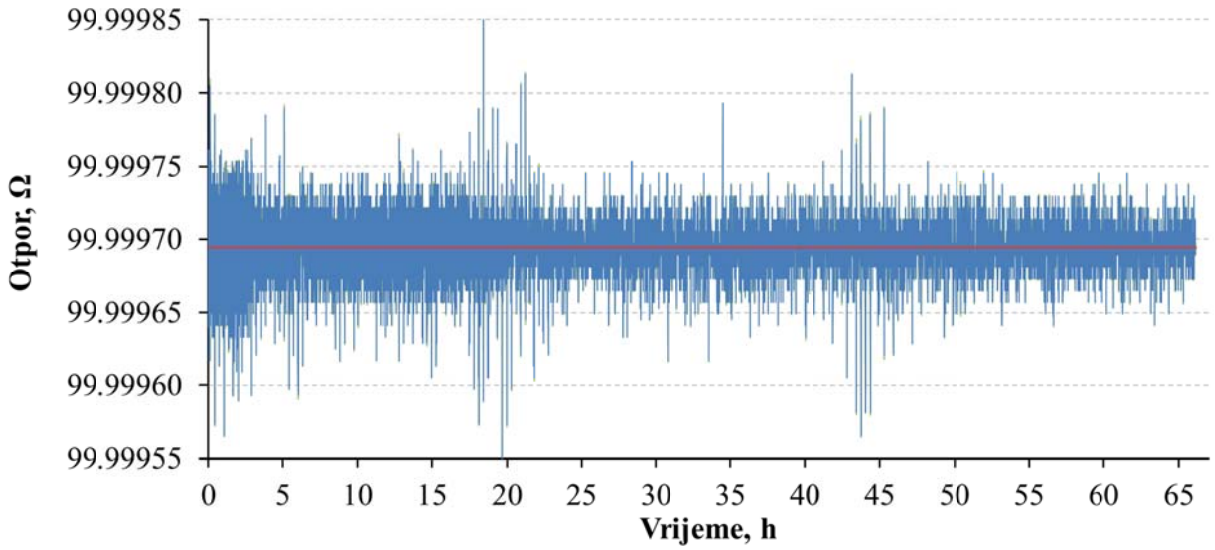
Ispitivanjem stabilnosti otpora etalonskog otpornika u grijanom kućištu (u normalnim laboratorijskim uvjetima, u trajanju od 65 sati), utvrđeno je da su se oscilacije otpora kretale u granicama $a(C_{RS2}) = \pm$ **0.16 mΩ**, Slika 68. Ekvivalentne pogreške u mjerenju temperature iznose pritom $a(C_{RS2}) = \pm$ **0.4 mK** za termometar nominalnog otpora **100 Ω** i $a(C_{RS2}) = \pm$ **1.6 mK** za etalonski termometar **25.5 Ω**. Na temelju izvršenog ispitivanja donesen je zaključak da je stabilnost otpora etalonskog otpornika u termostatiranom kućištu zadovoljavajuća za njegovo korištenje u generatoru injišta/rosišta zraka.



Slika 66. Linija za ispitivanje stabilnosti etalonskog otpornika u grijanom kućištu.



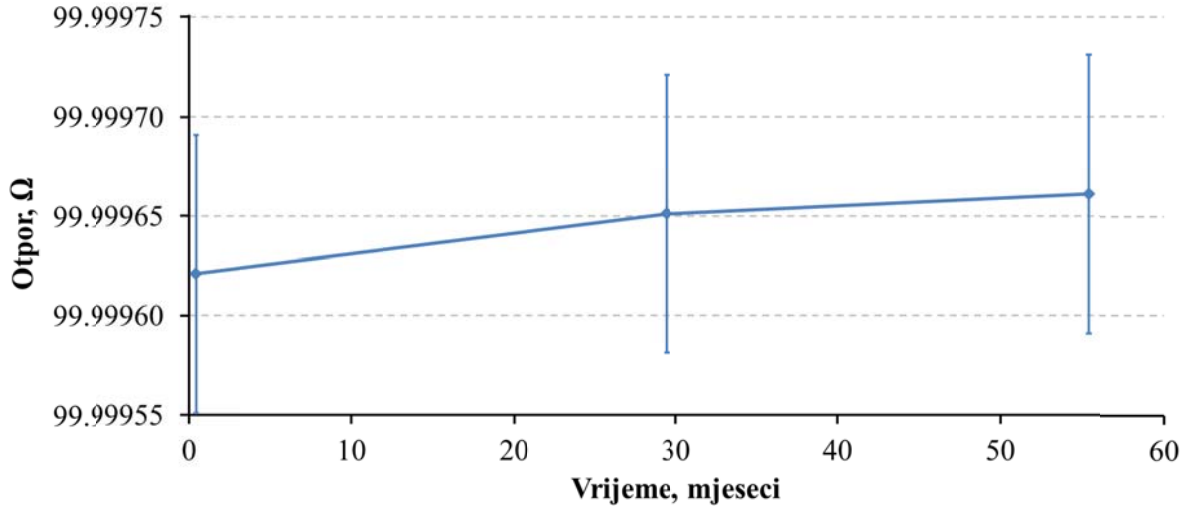
Slika 67. Rezultati mjerenja stabilnosti temperature ulja u kupki za etalonske otpornike pri čemu je mjerenje izvršeno istovremeno s mjerenjem stabilnosti etalonskog otpornika.



Slika 68. Rezultati mjerenja stabilnosti etalonskog otpornika Tinsley 5685A u termostatiranom kućištu Tinsley 5648, izvršeni tijekom 65 sati.

4.12.1 Vremenska promjena otpora etalonskog otpornika u periodu između umjeravanja

Korišteni etalonski otpornik ima dugu tradiciju umjeravanja, pa je olakšano praćenje njihove godišnje stabilnosti (Slika 69.). Prosječna godišnja stabilnost etalonskog otpornika iznosi $a(C_{RS1}) = 0.11$ **ppm**. Posljednjim umjeravanjem utvrđen je otpor otpornika od $R_S = 99.99966\ \Omega$ s pripadnom proširenom nesigurnošću umjeravanja od $U(R_S) = \pm 70\ \mu\Omega$, **(k=2).**



Slika 69. Vremenska promjena otpora etalonskog otpornika Tinsley 5685A, u periodima između umjeravanja.

4.13 Određivanje ispravaka i nesigurnosti vezanih uz aerostatski tlak

U slučaju da prilikom mjerenja tlaka postoji razlika u visinama mjesta mjerenja i osjetnika tlaka, očitanje barometra potrebno je korigirati za iznos hidrostatičkog, odn. aerostatskog tlaka zraka u cijevima koje povezuju barometar s mjestom mjerenja. Korekcija se pritom vrši pomoću izraza:

$$P_{\text{sat/isp}} = P_{\text{barom}} + C_{P\text{sat/isp,AER}} = P_{\text{barom}} + \rho_{\text{z}} \cdot g \cdot \left(h_{\text{barom}} - h_{\text{sat/isp}} \right) \tag{83}$$

gdje je:

$P_{\text{sat/isp}}$ - tlak u komori saturatora, odn. u blizini osjetnika ispitivanog higrometra

P_{barom} - očitanje tlaka s barometra

$C_{P\text{sat/isp,AER}}$ - ispravak zbog aerostatskog tlaka između osjetnika tlaka i mjesta mjerenja

ρ_{z} - gustoća zraka u cijevima koje povezuju barometar s mjestom mjerenja

g - ubrzanje sile teže

$h_{\text{barom}} - h_{\text{sat/isp}}$ - razlika visina barometra i mjesta mjerenja

Za određivanje gustoće vlažnog zraka koristi se sljedeća jednadžba, [84-86]:

$$\rho_{\text{z}} = \frac{P_{\text{sat}} \cdot M_{\text{z}}}{Z \cdot R \cdot T} \cdot \left[1 - x_{\text{v}} \left(1 - \frac{M_{\text{v}}}{M_{\text{z}}} \right) \right] \tag{84}$$

gdje je:

T - termodinamička temperatura zraka [K]

X_{H2O} - molni udio vodene pare u vlažnom zraku

M_{z} - molarna masa suhog zraka

M_{v} - molarna masa vode

R - opća plinska konstanta

Z - faktor kompresibilnosti zraka

Iako se lokalno gravitacijsko ubrzanje može odrediti pomoću međunarodne formule „International Gravity Formula“ [87], tj. jednadžbe (85), za potrebe ovog istraživanja korišteni su podaci dobiveni mjerenjima. Lokalno gravitacijsko ubrzanje za poziciju LPM-a određeno je iz podataka "Geofizike" [88] i iznosi g_{LPM}=(9.806218 ± 0.00002) m/s^2 (k=2).

$$g = g_{\text{e}} \cdot \left(1 + 0.0053024 \cdot \sin^2 \varphi - 0.0000058 \cdot \sin^2 2\varphi \right) - 3.088 \cdot H \tag{85}$$

gdje je:

g_e= 9,780327 ms^{-2} - ubrzanje sile teže na ekvatoru

φ - geografska širina na mjestu mjerenja

H - nadmorska visina na mjestu mjerenja [m]

Nesigurnost ispravka zbog aerostatskog tlaka određuje se primjenom jednadžbe (34) na jednadžbu (83):

$$u^2\left(C_{P\text{sat/isp,AER}}\right) = u^2\left(\rho_z\right)\cdot g^2\cdot\Delta h^2 + u^2\left(g\right)\cdot\rho_z^2\cdot\Delta h^2 + u^2\left(\Delta h\right)\cdot\rho_z^2\cdot g^2 \tag{86}$$

Pritom je nesigurnost gustoće $u\left(\rho_z\right)$ dobivena pod pretpostavkom pravokutne razdiobe gustoće zraka unutar granica utvrđenih na temelju temperatura injišta/rosišta zraka u radnom području generatora (-70 °C do 10 °C), temperature zraka koja u cijevima između komore saturatora i barometra može poprimiti vrijednosti između (-70 °C i 30 °C) te tlaka zraka koji se za vrijeme realizacije održava unutar granica od 1015 hPa i 1060 hPa:

$$\rho_z\left(T_{inj} = -70\ °\text{C}, T = -70\ °\text{C}, P = 1060\ \text{hPa}\right) = 1817.72\ \text{g/m}^3$$
$$\rho_z\left(T_{\text{ros}} = 10\ °\text{C}, T = 30\ °\text{C}, P = 1015\ \text{hPa}\right) = 1161.05\ \text{g/m}^3$$
$$u\left(\rho_z\right) = \frac{1817.72\text{-}1161.05}{2\sqrt{3}} = 0.190\ \text{kg/m}^3$$

Prema [89] ukupna varijacija ubrzanja sile teže na površini Zemlje iznosi 0.5% iz čega se može izračunati pripadna nesigurnost od $u(g)$ = 0.015 m·s^{-2}.

Standardne nesigurnosti mjerenja razlike visina komore saturatora odnosno ispitivanog higrometra i barometra $u(\Delta h_{\text{sat/isp-barom}})$ procijenjene su na 150 mm.
Uvrštavanjem procijenjenih podataka u jednadžbu (86) izračunava se standardna nesigurnost zbog aerostatskog tlaka: $\boldsymbol{u(C_{\text{Psat/isp,AER}}) < 0.03\ \text{mbar}}$.

4.14 Određivanje nesigurnosti zbog nečistoća prisutnih u vodi

Prolaskom kroz komoru saturatora, zrak se dovodi u direktan kontakt s površinom leda/vode i pritom se zasićuje. Kada je ukupna izmjena topline i mase na površini vode/leda jednaka nuli, temperatura zraka jednaka je temperaturi injišta/rosišta. Ova tvrdnja je točna samo ako u vodi nisu prisutne nečistoće. Budući da je utjecaj nečistoća na temperaturu injišta i rosišta relativno mali, za njegovu procjenu se koriste aproksimativne metode [7, 13, 15, 90, 91]. U tu je svrhu najprije potrebno odrediti maseni udio soli u otopini, do kojeg se dolazi na temelju mjerenja

električne vodljivosti otopine. Iako se posude saturatora (komora saturatora, predsaturator i ovlaživač) pune deioniziranom vodom vodljivosti manje od 0.055 $\mu S \cdot cm^{-1}$, prolaskom zraka kroz posude može doći do blagog onečišćenja. Iz ovog se razloga vodljivost vode redovito kontrolira, pri čemu je najveća izmjerena vrijednost iznosila 9.8 $\mu S \cdot cm^{-1}$ (pri temperaturi 25.9 °C). Pripiše li se ova promjena vodljivosti, u cijelosti, prisustvu određene soli, moguće je odrediti njen utjecaj na temperaturu generiranog injišta/rosišta. Za izračun molarnih koncentracija vodenih otopina NaCl i LiCl na temelju poznate električne vodljivosti otopine, korištena je sljedeća jednadžba [92]:

$$\Lambda = \Lambda^0 - \left(60.20 + 0.229 \cdot \Lambda^0\right) \cdot c^{1/2} \tag{87}$$

gdje je:

Λ - ionska vodljivost [$m^2 \cdot S \cdot mol^{-1}$]

Λ^0 - ionska vodljivost otopine pri beskonačnom razrjeđenju [$m^2 \cdot S \cdot mol^{-1}$]

c - molarna koncentracija [$mol \cdot L^{-1}$]

Za preračunavanje ionske vodljivosti κ [$uS \cdot cm^{-1}$] u Λ [$m^2 \cdot S \cdot mol^{-1}$], korišten je sljedeći izraz:

$$\kappa\left[\frac{\mu S}{cm}\right] = \Lambda\left[\frac{m^2 \cdot S}{mol}\right] \cdot c\left[\frac{mol}{L}\right] \cdot 10^3 \cdot \frac{L}{m^3} \cdot 10^6 \cdot \frac{\mu S}{S} \cdot 10^{-2} \cdot \frac{m}{cm} \tag{88}$$

Pomoću izraza (87) i (88), izračunate su sljedeće molarne koncentracije NaCl i LiCl u vodi:

$$c_{NaCl} = 0.078 \frac{mol_{NaCl}}{m^3_{otopine}} \text{ i } c_{LiCl} = 0.086 \frac{mol_{LiCl}}{m^3_{otopine}}$$

Pripadni maseni udjeli ξ određeni su iterativnim postupkom iz jednadžbe:

$$c = \frac{\rho_{otopine}\left(\xi\right) \cdot \xi}{M_{soli}} \Rightarrow \xi_{NaCl} = 4.6 \ \frac{mg_{NaCl}}{kg_{otopine}} \text{ i } \xi_{LiCl} = 3.7 \ \frac{mg_{CaCl}}{kg_{otopine}} \tag{89}$$

gdje je:

M_{soli} - molarna masa soli, (M_{NaCl} = 58.4428 $g \cdot mol^{-1}$, M_{LiCl} =42.3940 $g \cdot mol^{-1}$)

Gustoće otopina su pronađene interpolacijom između vrijednosti navedenih u [92].

Parcijalni tlak vodene pare nad površinom otopine pronalazi se na temelju Raoultovog zakona, pomoću jednadžbe:

$$e_{L/W,\ otopine} = \left(1 - x\right) \cdot e_{L/W}\left(T\right) \tag{90}$$

gdje je:

x - količinski udio iona soli u otopini

$e_{\mathrm{L/W}}(T)$ - tlak zasićenja vodene pare iznad površine vode na temperaturi T (jednadžba (8))

Primjenjivost Raoultovog zakona za određivanje tlaka zasićenja eksperimentalno je potvrđena u [93].

Molalnost otopine m računa se iz masenih udjela korištenjem sljedeće jednadžbe:

$$m = \frac{\xi}{(1-\xi)\cdot M_{\mathrm{soli}}} \tag{91}$$

Količinski udio iona soli povezan je s molalnošću otopine preko sljedeće jednadžbe:

$$x = 2\cdot\left(\frac{m\cdot M_{\mathrm{W}}}{m\cdot M_{\mathrm{W}}+1}\right) \tag{92}$$

gdje je M_{W} molarna masa vode (0.018 02 kg·mol^{-1}).

Jednadžbe (90) do (92) primijenjene su na vodene otopine NaCl i LiCl s koncentracijama soli utvrđenim mjerenjem električne vodljivosti. Ovim je postupkom ustanovljeno da se utjecaj prisustva soli na realizaciju temperature injišta/rosišta kreće u granicama između 21 µK i 46 µK, u temperaturnom području injišta/rosišta između -70 °C do 10 °C. Ispravku zbog onečišćenja vode, $\boldsymbol{C_{\mathrm{sat,VODA}}}$, se stoga pridružuje vrijednost nula, uz konzervativno procijenjenu nesigurnost od $\boldsymbol{u(C_{\mathrm{sat,VODA}}) = 1\ \mathrm{mK}}$.

4.15 Budžet nesigurnosti realizacije

Na temelju rezultata ispitivanja pojedinih sastavnih komponenata generatora injišta/rosišta zraka, sastavljen je budžet nesigurnosti realizacije (Tablica 25.). Doprinosi pojedine sastavnice prikazani su u milikelvinima a dani su za nekoliko temperaturnih točaka realizacije. U tablici su također prikazani koeficijenti osjetljivosti otpora pojedinog termometra o temperaturi te osjetljivosti temperature realizacije o tlaku. Ukupna nesigurnost realizacije u pojedinoj temperaturnoj točci injišta/rosišta dana je s faktorom pokrivanja k=2, na razini pouzdanosti P=95%.

Tablica 25. Budžet nesigurnosti realizacije ljestvice injišta/rosišta zraka.

Kratak opis doprinosa:	**Oznaka u modelu**	**Temperatura injišta/rosišta, °C**					
		-70	**-50**	**-30**	**-10**	**1**	**4**
Doprinos termometrijskog mosta		**Standardni doprinosi nesigurnosti realizacije, mK (k=1)**					
Očitanja SPRT1, tip A	$u(X_{TT,1})$	0.2	0.3	0.1	0.3	0.3	0.5
Očitanja SPRT2, tip A	$u(X_{TT,2})$	0.2	0.4	0.2	0.4	0.3	0.4
Očitanja PRT1, tip A	$u(X_{TT,3})$	0.1	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1
Nelinearnost	$u(C_{XTT1})$	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9
Rezolucija	$u(C_{XTT2})$	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Doprinosi etalonskog otpornika, RS=99.99966 Ω							
Umjeravanje	$u(R_S)$	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2
Dugoročna stabilnost (1 god.)	$u(C_{RS1})$	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3
Temperatura	$u(C_{RS2})$	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4
Doprinos termometra SPRT1							
Koeficijent osjetljivosti,	$\partial T/\partial R$, mK/mΩ	*9.7*	*9.7*	*9.8*	*9.9*	*9.9*	*9.9*
Umjeravanje	$u(C_{TT1,1})$	3.5	2.8	2.3	2.3	2.5	2.5
Dugoročna stabilnost (1 god.)	$u(C_{TT2,1})$	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Samozagrijanje	$u(C_{TT3,1})$	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Provođenje topline	$u(C_{TT4,1})$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Doprinosi termometra SPRT2							
Koeficijent osjetljivosti,	$\partial T/\partial R$, mK/mΩ	*9.7*	*9.7*	*9.8*	*9.9*	*9.9*	*9.9*
Umjeravanje	$u(C_{TT1,2})$	3.5	2.8	2.3	2.3	2.5	2.5
Dugoročna stabilnost (1 god.)	$u(C_{TT2,2})$	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
Samozagrijanje	$u(C_{TT3,2})$	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Provođenje topline	$u(C_{TT4,2})$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Doprinos termometra PRT1							
Koeficijent osjetljivosti,	$\partial T/\partial R$, mK/mΩ	*2.5*	*2.5*	*2.5*	*2.5*	*2.6*	*2.6*
Umjeravanje	$u(C_{TT1,3})$	8.5	5.7	5.7	4.3	4.7	5.0
Dugoročna stabilnost (1 god.)	$u(C_{TT2,3})$	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
Samozagrijanje	$u(C_{TT3,3})$	3.5	3.1	3.1	3.1	2.7	2.7
Provođenje topline	$u(C_{TT4,3})$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Histereza	$u(C_{TT5,3})$	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
Doprinosi saturatora i kupke							
Nehomogenost temp. polja	$u(C_{sat,GRAD})$	9.0	7.5	6.0	4.5	4.0	3.5
Učinkovitost saturatora	$u(C_{sat,UČIN})$	22.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
Stabilnost temperature	$u(C_{sat,STAB})$	2.5	2.5	2.5	2.5	4.5	4.5
Onečišćenje vode	$u(C_{sat,VODA})$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Nehomogenost temp. polja	$u(C_{kup,GRAD})$	5.0	6.5	6.0	5.0	4.0	3.5

Tablica 25. Budžet nesigurnosti realizacije ljestvice injišta/rosišta zraka - Nastavak

Kratak opis dporinosa	**Oznaka**	**Temperatura injišta/rosišta, °C**					
	u modelu	**-70**	**-50**	**-30**	**-10**	**1**	**4**
Doprinosi zbog mjerenja tlaka u saturatoru							
Koeficijent osjetljivosti,	$\partial T/\partial P$, mK/hPa	*6.7*	*8.1*	*9.6*	*11.2*	*13.8*	*14.3*
Očitanja, tip A	$u(P_{sat})$	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1
Umjeravanje	$u(C_{Psat1})$	0.2	0.3	0.3	0.4	0.5	0.5
Rezolucija	$u(C_{Psat2})$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Dugoročna stabilnost (1 god.)	$u(C_{Psat3})$	0.4	0.5	0.6	0.6	0.8	0.8
Aerostatski tlak	$u(C_{Psat,AER})$	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
Vremenska stabilnost (1h)	$u(C_{Psat,STAB})$	2.0	2.4	2.9	3.4	4.1	4.3
Doprinosi zbog mjerenja tlaka na mjestu ispitivanja							
Koeficijent osjetljivosti,	$\partial T/\partial P$, mK/hPa	*6.7*	*8.1*	*9.6*	*11.2*	*13.8*	*14.3*
Očitanja, tip A	$u(P_{isp})$	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1
Umjeravanje	$u(C_{Pisp1})$	0.2	0.3	0.3	0.4	0.5	0.5
Rezolucija	$u(C_{Pisp2})$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Dugoročna stabilnost (1 god.)	$u(C_{Pisp3})$	0.4	0.5	0.6	0.6	0.8	0.8
Aerostatski tlak	$u(C_{Pisp,AER})$	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
Vremenska stabilnost (1h)	$u(C_{Psat,STAB})$	2.0	2.4	2.9	3.4	4.1	4.3
Ukupna nesigurnost (k=2):		**49.8**	**42.5**	**41.4**	**40.4**	**41.0**	**40.8**

5. USPOREDBA REALIZACIJA U MIKES-U i LPM-U

Usporedbe na području mjerenja vlažnosti organiziraju se na globalnom i regionalnim nivoima, kako bi poduprle međusobno priznavanje nacionalnih realizacija temperaturne ljestvice injišta/rosišta. Budući da je vremenski razmak između pokretanja regionalnih ključnih usporedbi relativno dug, faktori slaganja nove ili znatno poboljšane realizacije u pojedinoj zemlji mogu se odrediti i kroz suplementarnu bilateralnu usporedbu.

Kao europsko proširenje prve ključne usporedbe na području mjerenja vlažnosti, usporedba EURAMET.T-K6 uspješno je završena 2008. godine [12, 94]. Iako je sudjelovao u ovoj usporedbi, LPM je nakon njenog završetka u okviru ovog istraživanja u suradnji s MIKES-om razvio i izradio novi niskotemperaturni primarni generator točke rose u okviru EURAMET projekta P912. S novim generatorom znatno je prošireno mjerno područje LPM-a te su bitno smanjene pripadne mjerne nesigurnosti. Iz navedenih razloga, donesena je odluka o pokretanju bilateralne usporedba između LPM-a i MIKES-a. Kao koordinator ključne usporedbe EURAMET.T-K6 i sudionik CCT-K6, MIKES je LPM-u osigurao vezu na predmetne usporedbe s prihvatljivim mjernim nesigurnostima. Bilateralna usporedba izvedena je prema protokolu ostalih K6 usporedbi [95], s razlikom da je kao prijenosni etalon korišten samo jedan higrometar točke rose a u shemu usporedbe dodana je nova točka injišta/rosišta od -70 °C [96]. Uspješna realizacija mjerenja u sklopu ove usporedbe koristit će se kao dokaz mjernih mogućnosti LPM-a i predstavljati podlogu za objavljivanje odgovarajuće CMC vrijednosti u CIPM MRA KCDB bazi podataka, kao i prilikom proširenja područja akreditacije laboratorija.

5.1 Organizacija usporedbe

5.1.1 Sudionici usporedbe

Princip rada primarnih generatora točke rose u oba laboratorija (MIKES-u i LPM-u) temelji se na 1T-1P metodi, kod koje se plin zasićuje u jednom prolaz kroz saturator. Saturator je uronjen u kupku te se bez regulacije tlaka vodi direktno do umjeravanih higrometara točke rose. Detaljan opis oba generatora dan je u poglavlju 3.3 te u literaturi [4, 14, 39, 97].

5.1.2 Provedba usporedbe i mjerenja

Prvi set mjerenja (MIKES1) proveden je najprije u MIKES-u u razdoblju između ožujka i travnja 2009. godine te zatim u LPM-u u razdoblju od listopada do prosinca 2009. godine. Radi procjene dugoročne stabilnosti prijenosnog etalona, MIKES je izvršio dodatni reducirani set mjerenja (MIKES2) u periodu između veljače i ožujka 2010. Puni set mjerenja sastoji se od četiri ponovljena seta mjerenja na sljedećim nominalnim temperaturama injišta/rosišta zraka: -70 °C, -50 °C, -30 °C, -10 °C, 1 °C i 20 °C. Svaka nominalna temperatura injišta/rosišta zasebno je reproducirana četiri puta kako bi se reducirala moguća neponovljivost prijenosnog etalona. Iz praktičnih razloga u MIKES-u su mjerenja u nominalnoj točci -70 °C provedena kao zaseban set. Zahtjev reproducibilnosti u ovom je slučaju ispunjen reformiranjem sloj kondenzata na zrcalu prijenosnog etalona za svako ponovljeno mjerenje. Higrometar je prije svakog mjerenja također ispran suhim filtriranim zrakom dovedenim direktno iz adsorpcijskog sušača. Nakon završetka mjerenja u setu MIKES1 detektirano je slabo propuštanje zraka kroz brtvu endoskopa prijenosnog etalona. Iz ovog je razloga usporedba u točci -70 °C izvršena nanovo, za vrijeme ponovljenog seta MIKES2. Kako bi se otklonila pogreška zbog propuštanja, kod analize rezultata u točci -70 °C, u obzir su uzeta samo mjerenja provedena u ponovljenom setu MIKES2. Za vrijeme svih mjerenja tlak zraka u saturatoru kretao se u granicama od 102 kPa do 108 kPa. Temperatura glave osjetnika prijenosnog etalona bila je 20 °C iznad realizirane temperature injišta/rosišta.

5.2 Prijenosni etalon

5.2.1 Opis prijenosnog etalona

Kao prijenosni etalon u predmetnoj usporedbi korišten je higrometar točke rose s hlađenim zrcalom švicarskog proizvođača MBW, model 373L, serijski broj 03-0923 (detaljan opis higrometra dan je u poglavlju 3.10). Instrument je također sudjelovao i u ključnoj usporedbi EURAMET.T-K6, kao jedan od 6 korištenih instrumenata. Očitanja s higrometra točke rose određena su na temelju otpora platinskog otpornog termometra ugrađenog u zrcalo higrometra. Za mjerenje otpora termometra u MIKES-u je korišten termometrijski otporni most ASL F700B u kombinaciji s etalonskim otpornikom Tinsley 5685A nominalnog otpora 100 Ω. Etalonski otpornik umjeren je u MIKES-u u skladu s najboljim umjernim sposobnostima (CMC) objavljenim na internetskim stranicama BIPM-a.

Zbog kvara mosta F700, koji je ovim istraživanjem predviđen za upotrebu u generatoru, LPM je za mjerenje otpora termometra koristio zamjenski termometrijski otporni most ASL F18, koji je umjeren u PTB-u. Etalonski most F18 točniji je od mosta F700 za red veličine (0.1 ppm) a posuđen je iz laboratorija za temperaturu LPM-a. U kombinaciji s mostom korišten je etalonski otpornik Tinsley 5685A nazivnog otpora 100 Ω. Otpornik je umjeren u akreditiranom laboratoriju za električne veličine u Sloveniji, Slovenian Institute of Quality and Metrology (SIQ) u skladu s njihovim najboljim umjernim sposobnostima.

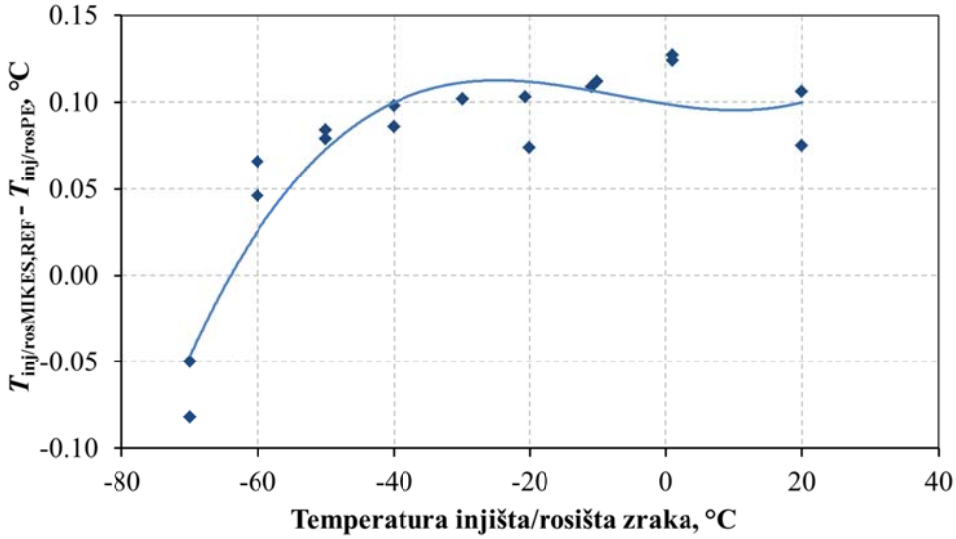
Nesigurnosti zbog umjeravanja instrumenata za mjerenje otpora zanemarive su u odnosu na nesigurnosti mjerenja temperature injišta/rosišta.

U svakoj nominalnoj točci mjerenja sudionici su prijavili otpor i pripadnu referentnu vrijednost temperature injišta/rosišta s pridruženim mjernim nesigurnostima. Za vrijeme usporedbe ispitan je utjecaj promjene protoka generiranog zraka na performanse prijenosnog etalona, te je ustanovljeno kako je ovaj utjecaj zanemariv. Pošto su u oba laboratorija korištene iste postavke regulacije temperaturu glave etalona, moguće je zanemariti utjecaj temperature glave na nesigurnost usporedbe.

5.2.2 Karakteristike prijenosnog etalona

Linearnost

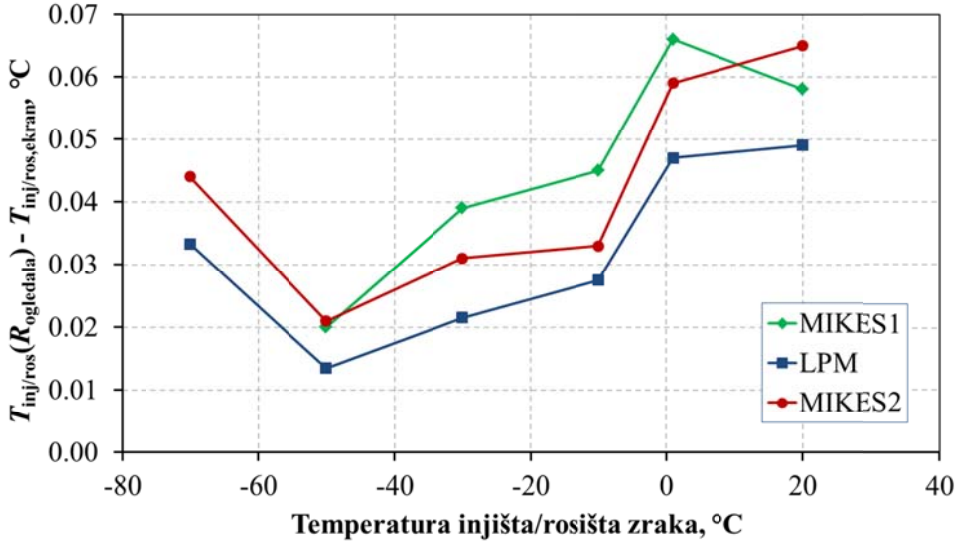
Na Slici 70. prikazani su rezultati mjerenja provedenih u MIKES-u. Na dijagramu je moguće uočiti nelinearnost prijenosnog etalona u području ispod -60 °C. U oba laboratorija, MIKES-u i LPM-u, provedena su dodatna ispitivanja s različitim protocima zraka na temperaturi -70 °C, kako bi se utvrdilo je li linearnost ovisna o protoku zraka kroz instrument. Ispitivanjima nije utvrđena ovisnost očitanja o protoku u području od 0.4 $L \cdot min^{-1}$ do 0.8 $L \cdot min^{-1}$ pa se može zaključiti da nelinearnost nije posljedica propuštanja niti problema vezanih uz difuziju [98]. Važno je napomenuti da je termometar prije ugradnje u zrcalo etalona bio umjeren samo u području od -60 °C do 60 °C.



Slika 70. Rezultati umjeravanja u MIKES-u (uočljiva je nelinearnost prijenosnog etalona).

<u>Razlika između temperatura injišta/rosišta dobivenih na temelju mjerenja otpora i temperatura očitanih s ekrana instrumenta</u>

Očitanja s ekrana prijenosnog etalona bilježena su pomoću serijskog RS232 sučelja instrumenta te su uspoređena s temperaturama izračunatim iz vrijednosti otpora termometra zrcala, zabilježenih u istom vremenu. Razlike između temperatura injišta/rosišta dobivenih mjerenjem otpora i očitanjem s ekrana instrumenta prikazane su na Slici 71.

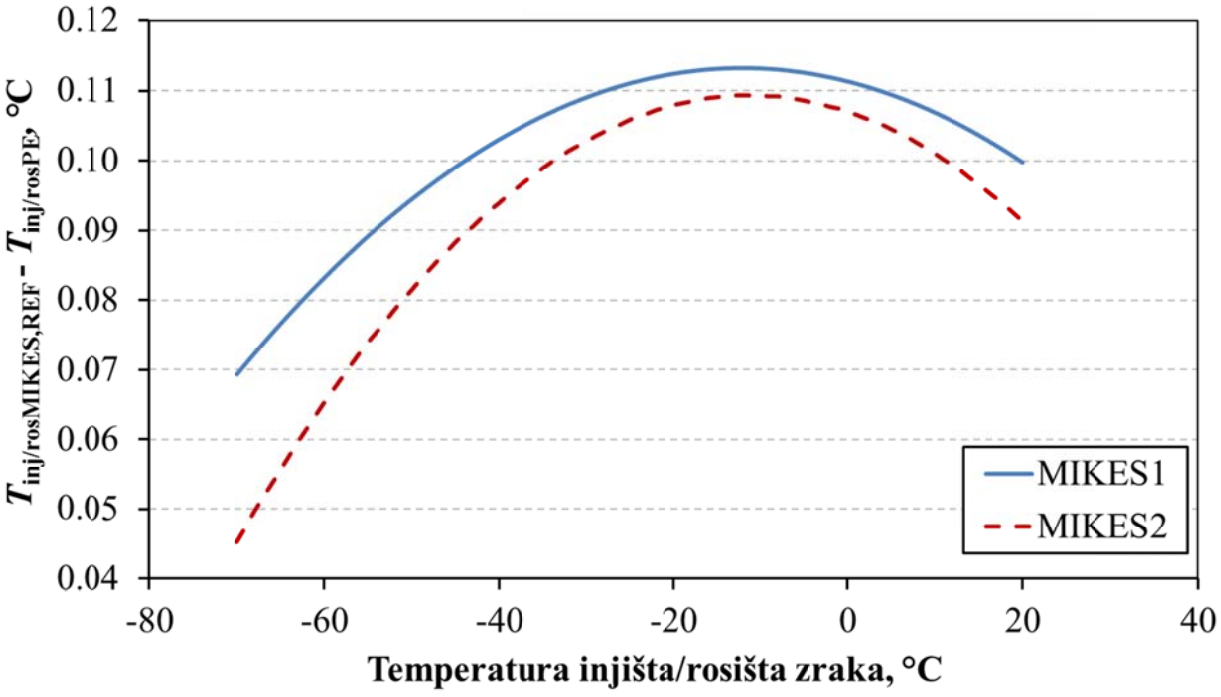


Slika 71. Razlike između temperatura injišta/rosišta dobivenih mjerenjem otpora i očitanjem s ekrana instrumenta.

Iz dobivenih očitanja nije moguće utvrditi mogući problem vezan uz mjerenje otpora koje se koristilo kao primarni signal prijenosnog etalona.

Vremenska promjena karakteristike prijenosnog etalona

Vremenska promjena karakteristike prijenosnog etalona određena je usporedbom rezultata dobivenih iz dvaju setova mjerenja provedenih u MIKES-u (MIKES1 i MIKES2). Za svaki je set mjerenja metodom najmanjih kvadrata pronađen polinom drugog reda koji opisuje ovisnost odstupanja prijenosnog etalona (PE) od referentne vrijednosti (REF) temperature injišta/rosišta generiranog zraka, Slika 72. S obzirom na to da u točci -70 °C nedostaju rezultati iz prvog seta mjerenja (MIKES1), polinomi su pronađeni za sve točke u području injišta/rosišta -50 °C do 20 °C, a zatim je izvršena ekstrapolacija do temperature -70 °C. Standardne devijacije regresija iznose 0.007 °C za set mjerenja MIKES1 i 0.011 °C za set mjerenja MIKES2. Na Slici 72. moguće je primijetiti da najveća razlika između polinoma u području -50 °C do 20 °C iznosi 0.014 °C, dok je u točci -70 °C ova razlika 0.018 °C. Ova razlika predstavlja vremensku promjenu karakteristike prijenosnog etalona za vrijeme usporedbe. Budući da u analizi rezultata nije izvršena vremenski ovisna korekcija zbog dugoročne stabilnosti prijenosnog etalona, pripadna standardna nesigurnost je u području od -50 °C do 20 °C procijenjena na 0.018 °C a u točci -70 °C na 0.022 °C.



Slika 72. Polinomi drugog reda pronađeni na temelju rezultata umjeravanja MIKES1 i MIKES2 u području između -50 °C i 20 °C.

5.3 Rezultati usporedbe

Rezultati mjerenja pojedinog laboratorija (R_{lab}), u svakoj točci usporedbe izraženi su u obliku razlike referentne temperature injišta/rosišta generiranog zraka $T_{inj/ros,REF}$ i injišta/rosišta izmjerenog prijenosnim etalonom $T_{inj/ros,PE}$, Slika 73.

Očitanja injišta/rosišta prijenosnog etalona dobivaju se iz otpora termometra ugrađenog u njegovo zrcalo, na temelju sljedećih jednadžbi [69]:

temperature iznad 0 °C:

$$R_{zrcala} = R_0 \left(1 + A \cdot T_{zrcala} + B \cdot T_{zrcala}^2\right); \tag{93}$$

temperature ispod 0 °C:

$$R_{zrcala} = R_0 \left[1 + A \cdot T_{zrcala} + B \cdot T_{zrcala}^2 + C \cdot \left(T_{zrcala} - 100\right) \cdot T_{zrcala}^3\right], \tag{94}$$

gdje je:

T_{zrcala}, °C - temperatura termometra ugrađenog u zrcalo prijenosnog etalona

R_0=100 Ω - nominalni otpor termometra ugrađenog u zrcalo na temperaturi 0 °C

A= 3.9083 · 10^{-3} °C^{-1}

B= -5.775 · 10^{-7} °C^{-2} } koeficijenti polinoma

C= -4.183 · 10^{-12} °C^{-4}

Na temelju predmetne jednadžbe izvedena je inverzna funkcija:

$$T_{inj/ros,PE} = T_{zrcala} = \sum_{i=0}^{4} \left(a_i \cdot R_{zrcala}^i\right) \tag{95}$$

čime je olakšano pronalaženje temperature zrcala, odnosno temperature injišta/rosišta izmjerene higrometrom.

Pritom je:

a_0= -240.933 °C

a_1= 2.1639 Ω^{-1} · °C

a_2= 3.85487 · 10^{-3} Ω^{-2} · °C

a_3= -1.84024 · 10^{-5} Ω^{-3} · °C

a_4= 4.39692 · 10^{-8} Ω^{-4} · °C

Srednje vrijednosti razlika između referentnih temperatura injišta/rosišta i injišta/rosišta izmjerenih pomoću prijenosnog etalona R_{lab} za svaku točku usporedbe, računaju se pomoću jednadžbe:

$$R_{lab} = \frac{1}{4}\left(\sum_{i=1}^{4} R_{lab,i}\right) + \delta_{\text{rep},lab} = \frac{1}{4}\left(\sum_{i=1}^{4} (T_{\text{inj/ros,REF}} - T_{\text{inj/ros,PE}})\right) + \delta_{\text{rep},lab} \tag{96}$$

gdje je:

$\delta_{\text{rep}} = 0$ - ispravak zbog neponovljivosti rezultata dobivenih reformiranjem sloja kondenzata na zrcalu prijenosnog etalona, kod svake ponovljene realizacije. Procijenjeno je da je ova korekcija jednaka nuli. Pripadna standardna nesigurnost ove korekcije određuje se pomoću jednadžbe (98).

i - indeks pojedine realizacije u setu od četiri realizacije

lab - indeks laboratorija

Prema [99], nesigurnost rezultata u pojedinoj točci usporedbe $u(R_{\text{lab}})$ moguće je izračunati pomoću sljedećeg izraza:

$$\begin{aligned} u^2(R_{lab}) &= \frac{1}{16}\left[\sum_{i=1}^{4} u^2(R_{lab,i})\right] + u^2(\delta_{\text{rep},lab}) \\ &= \frac{1}{16}\left[\sum_{i=1}^{4} [u^2(T_{\text{inj/ros,REF}}) + u^2(T_{\text{inj/ros,PE}})]\right] + \frac{1}{12}\left[\max(R_{lab,i}) - \min(R_{lab,i})\right]^2 \end{aligned} \tag{97}$$

gdje je:

$u(R_{lab})$ - nesigurnost realizacije pojedinog laboratorija u pojedinoj točci usporedbe

$u(R_{lab,i})$ - standardna nesigurnost pojedine realizacije u pojedinom setu mjerenja

$u(\delta_{\text{rep},lab})$ - standardna nesigurnost zbog neponovljivosti rezultata unutar određenog seta mjerenja

$u\left(T_{\text{inj/ros,REF}}\right)$ - nesigurnost realizacije referentne vrijednosti temperature injišta/rosišta zraka (nesigurnost generatora)

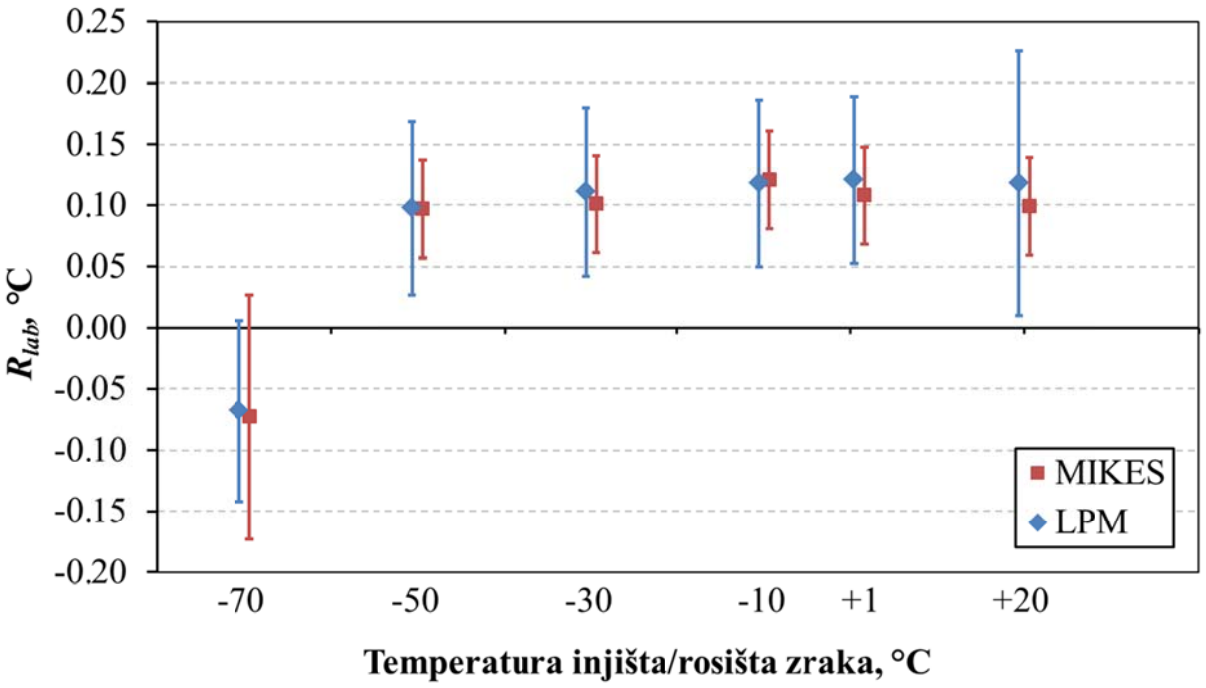
$u(T_{\text{inj/ros,PE}})$ - standardna nesigurnost mjerenja higrometrom kao posljedica kratkoročne nesigurnosti mjerenja (nesigurnost očitanja tipa A u pojedinoj realizaciji) i nesigurnosti mjerenja otpora termometra ugrađenog u zrcalo etalona

Nesigurnost zbog neponovljivosti rezultata unutar određenog seta mjerenja, zbog jednostavnosti je procijenjena pod pretpostavkom pravokutne distribucije unutar područja

mjerenja. Time je zbog malog broja podataka moguće lagano podcijeniti pravu vrijednost varijance tipa A.

$$u(\delta_{\mathrm{rep},lab}) = \frac{1}{2\sqrt{3}}\left[\max\left(R_{lab,i}\right) - \min(R_{lab,i})\right] \tag{98}$$

Rezultati mjerenja u MIKES-u dobiveni su iz punog seta od četiri ponovljena mjerenja (MIKES1) osim u točci -70 °C gdje su korišteni rezultati iz drugog mjerenja (MIKES2).



Slika 73. Rezultati mjerenja provedenih u MIKES-u i LPM-u izračunati pomoću jednadžbi (95) do (98). Krilca prikazuju proširenu mjernu nesigurnost s faktorom pokrivanja k=2.

Budući da nesigurnost vezana uz ponovljivost nije dominantna i da je distribucija vjerojatnosti za svaki ponovljeni rezultat umjeravanja normalna, možemo pretpostaviti da i kombinirane standardne nesigurnosti imaju normalnu distribuciju. Zbog toga faktor pokrivanja k=2 otprilike odgovara nivou pouzdanosti od 95%.

5.4 Faktor slaganja

Faktor slaganja između MIKES-a i LPM-a ($D_{\mathrm{MIKES,LPM}}$) izračunat je pomoću izraza:

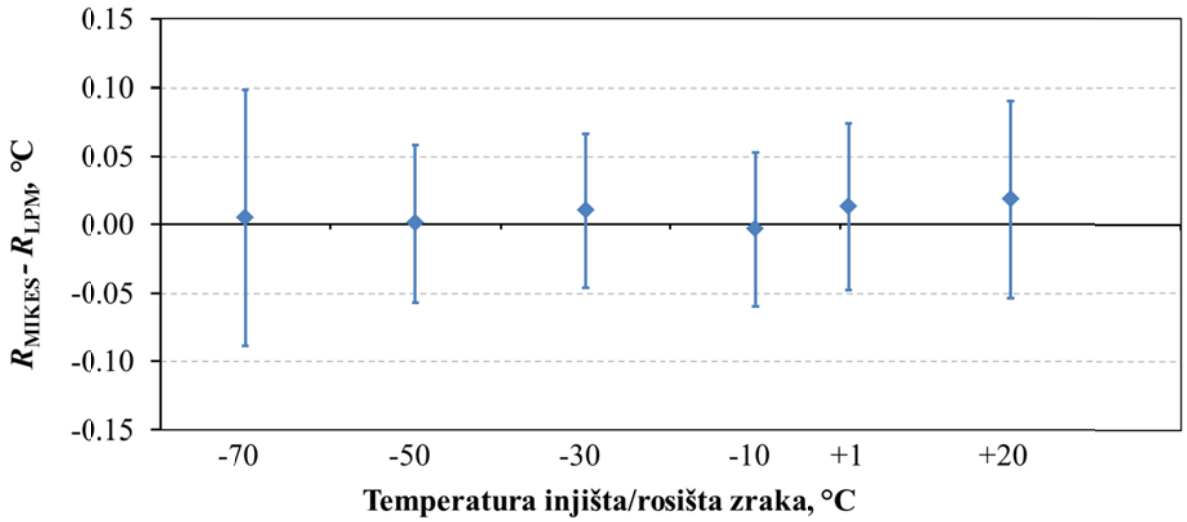
$$D_{\mathrm{MIKES,LPM}} = R_{\mathrm{MIKES}} - R_{\mathrm{LPM}} + \delta_{\mathrm{stab}} \tag{99}$$

Pripadna standardna nesigurnost faktora slaganja određena je korištenjem izraza:

$$u(D_{\mathrm{MIKES,LPM}}) = \sqrt{u^2(R_{\mathrm{MIKES}}) + u^2(R_{\mathrm{LPM}}) + u^2(\delta_{\mathrm{stab}})} \tag{100}$$

Procijenjeno je da srednja vrijednost korekcije zbog vremenske promjene karakteristike prijenosnog etalona za vrijeme usporedbe (δ_{stab}) u jednadžbi (99) jednaka nuli. Način određivanja pripadne standardne nesigurnosti opisan je u poglavlju 5.2.2, gdje su dane i njene vrijednosti.

Rezultati analize prikazani su na Slici 74. i u Tablici 26. Može se vidjeti da je u svim točkama $\left|D_{\mathrm{MIKES,LPM}}\right| < U(D_{\mathrm{MIKES,LPM}})$, čime je potvrđeno dobro slaganje između laboratorija. Faktor slaganja nalazi se u granicama između 0.00 °C i 0.02 °C s proširenom mjernom nesigurnošću manjom od 0.1 °C. U području temperatura injišta/rosišta od -50 °C do 20 °C, proširena mjerna nesigurnost nalazi se u granicama između 0.06 °C i 0.08 °C.



Slika 74. Faktor slaganja između MIKES-a i LPM-a. Krila prikazuju proširenu nesigurnost s faktorom pokrivanja *k*=2.

5.5 Povezivanje rezultata s referentnim vrijednostima ključne usporedbe EURAMET.T-K6 (ERV)

Rezultate dobivene bilateralnom usporedbom moguće je u području između -50 °C i 20 °C preko MIKES-a povezati s referentnim vrijednostima usporedbe EURAMET.T-K6 (ERV_{K6}). Budući da je bilateralna usporedba izvršena ubrzo nakon ključne usporedbe i da je MIKES za realizaciju ljestvice injišta/rosišta u oba slučaja koristio isti primarni etalon, razlika između realizacije LPM-a i ERV_{K6} (ΔR_{LPM}) može se izračunati pomoću izraza:

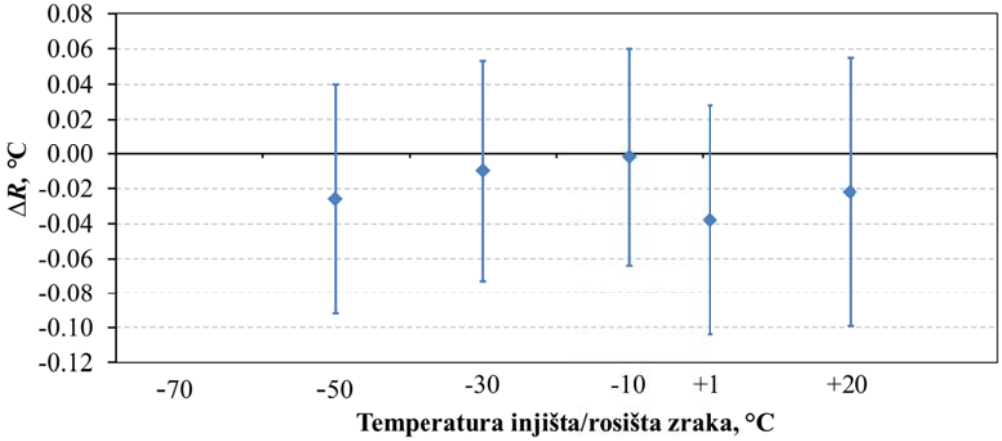
$$\Delta R_{LPM} = R_{LPM} - ERV_{K6} = \Delta R_{MIKES} - \left(R_{MIKES} - R_{LPM}\right) = \Delta R_{MIKES} - D_{MIKES,LPM} \qquad (101)$$

gdje ΔR_{MIKES} predstavlja razliku između rezultata MIKES-a i ERV_{K6}, utvrđenu u usporedbi EURAMET.T-K6 [94]. Pripadna nesigurnost realizacije računa se pomoću izraza:

$$u^2(\Delta R_{LPM}) = u^2(\Delta R_{MIKES}) + u^2(D_{MIKES,LPM}) \qquad (102)$$

Korelacija između ΔR_{MIKES} i $D_{MIKES,LPM}$ nije uključena u jednadžbu (102) čime je nesigurnost donekle precijenjena, budući da je vrijednost korelacije negativna. Korelacija nastaje pošto pojedine komponente nesigurnosti (poput dugoročne stabilnosti termometara i nepotpune učinkovitosti generatora točke rose) nisu određene posebno za svako mjerenje.

Rezultati povezivanja realizacije LPM-a s referentnom vrijednostima ključne usporedbe EURAMET.T-K6 prikazani su na Slici 75. te u Tablici 26. Odstupanje rezultata LPM-a od referentnih vrijednosti ERV_{K6} kreće se u granicama od -0.002 °C do -0.038 °C, s proširenim nesigurnostima realizacije u granicama od 0.062 °C do 0.076 °C u svim točkama K6 usporedbe.



Slika 75. Razlika između rezultata LPM-a i ERV_{K6} ($\Delta R = R_{LPM} - ERV_{K6}$). Krila predstavljaju proširene nesigurnosti s faktorom pokrivanja k=2.

Tablica 26. Rezultati bilateralne usporedbe između MIKES-a i LPM-a i povezivanje rezultata LPM-a s ključnom usporedbom EURAMET.T-K6. Proširene nesigurnosti U su dane na nivou pouzdanosti 95% (k=2).

$T_{inj/ros}$	MIKES-LPM		*LPM-ERV* $_{K6}$		*MIKES-ERV* $_{K6}$		MIKES	LPM	MIKES, LPM
°C	D, °C	$U(D)$, °C	ΔR, °C	$U(\Delta R)$, °C	ΔR, °C	$U(\Delta R)$, °C	$u(\delta \mathrm{rep}, lab)$, °C		$u(\delta \mathrm{stab})$, °C
-70	0.005	0.093					0.009	0.025	0.022
-50	0.001	0.058	-0.026	0.066	-0.025	0.032	0.002	0.006	0.018
-30	0.010	0.056	-0.010	0.063	0.000	0.029	0.005	0.001	0.018
-10	-0.003	0.056	-0.002	0.062	-0.005	0.026	0.002	0.002	0.018
1	0.013	0.061	-0.038	0.066	-0.025	0.025	0.006	0.010	0.018
20	0.018	0.072	-0.021	0.076	-0.003	0.026	0.003	0.006	0.018

5.6 Diskusija rezultata

Rezultati provedene usporedbe ukazuju na izuzetno dobro poklapanje realizacija u MIKES-u i LPM-u. Također se može primijetiti da su nesigurnosti LPM-a navedene u usporedbi više od nesigurnosti procijenjenih u poglavlju 4.15. Ova razlika posljedica je kvara određenog broja termometara, nastalog za vrijeme karakterizacije kupke. S obzirom na to da karakterizaciju više nije bilo moguće ponoviti u kraćem vremenskom roku, istraživanje je nastavljeno s usporedbom. Potrebna procjena temperaturne homogenosti i stabilnosti kupke jednim je dijelom izvršena na temelju nepotpunih rezultata provedenih ispitivanja, a drugim na temelju dugogodišnjeg iskustva sa sličnim kupkama. Pritom je izvršena pesimistična procjena pripadne mjerne nesigurnosti (*worst case*). Naknadnim ispitivanjem kupke utvrđene su nesigurnosti i do četiri puta manje u odnosu na nesigurnosti deklarirane u usporedbi. Kvar je također uzrokovao probleme vezane uz karakterizaciju saturatora u LPM-u, pošto je jedan od pokvarenih termometara bio predviđen za mjerenje temperature unutar radnog prostora glavne saturacijske komore, a u laboratoriju nije bilo prikladnog zamjenskog termometra. Iz tog je razloga za procjenu nesigurnosti realizacije korišten dio rezultata karakterizacije saturatora provedene u MIKES-u. Pritom su u obzir uzete i moguće razlike u performansama saturatora u drugačijem termalnom okruženju pa je i ova komponenta nesigurnosti pesimistično procijenjena (*worst case*). Naknadnim ispitivanjima, provedenim u LPM-u, utvrđen je niži doprinos saturatora ukupnoj nesigurnosti realizacije. Primijene li se na usporedbu nesigurnosti LPM-a navedene u budžetu (Tablica 25.), može se vidjeti da bi one također bile potvrđene. Neovisno o tome koje se nesigurnosti prihvate kao relevantne, hipoteza rada je i dalje potvrđena.

Rezultati dobiveni usporedbom korišteni su kao dokaz mjernih mogućnosti LPM-a te su predstavljali podlogu za objavljivanje odgovarajuće CMC vrijednosti u CIPM MRA bazi podataka, kao i prilikom proširenja područja akreditacije laboratorija od strane njemačkog akreditacijskog tijela (DAkkS), te kasnije i Hrvatske akreditacijske agencije (HAA). Rezultati predmetne usporedbe objavljeni su u [100].

Kroz usporedbu s MIKES-om rezultati LPM-a će se također povezati i s referentnim vrijednostima ključne usporedbe CCT-K6 koja je još uvijek u tijeku.

6. ZAKLJUČAK

6.1 Pregled provedenog istraživanja

U uvodnom dijelu disertacije dan je kratak pregled stanja te su predstavljene dosadašnje aktivnosti i postignuća LPM-a na polju mjerenja vlažnosti. Također su opisani motivi ovog istraživanja te su postavljeni sljedeći ciljevi:

- ostvarivanje primarne realizacije ljestvice injišta/rosišta zraka u temperaturnom području od -70 °C do 5 °C,
- razvoj novog etalonskog sustava, kojim je Republici Hrvatskoj osigurana mogućnost ravnopravnog uključivanja u međulaboratorijske usporedbe nacionalnih etalona u okviru europskih i svjetskih mjeriteljskih organizacija,
- definiranje nove eksperimentalne metode za umjeravanje etalonskih higrometara točke rose,
- razvoj novih matematičkih modela primarne realizacije injišta/rosišta zraka i izračuna pripadne mjerne nesigurnosti realizacije,
- razvoj nove programske podrške za upravljanje etalonskim sustavom te za prikupljanje relevantnih mjerenih veličina,
- potvrđivanje procijenjene nesigurnosti realizacije kroz međulaboratorijsku usporedbu s nacionalnim etalonom Finske,
- prijenos mjerne sljedivosti na sekundarne etalone vlažnosti.

Kako bi se ostvarili ciljevi istraživanja, postavljena je hipoteza disertacije u kojoj se tvrdi da je pomoću novorazvijenog saturatora i postojeće etalonske opreme za mjerenje i održavanje njegove temperature moguće razviti eksperimentalne postupke i računalne programe za prikupljanje podataka te ih zajedno povezati u jedinstven primarni etalonski sustav za generiranje zraka poznatog injišta/rosišta, pri čemu je proširena nesigurnost realizacije manja od ±100 mK (na nivou pouzdanosti 95%).

Postavljeni ciljevi su ostvareni kombinacijom znanstvenih i inženjerskih metoda, proučavanjem i prilagodbom postojećih teorijskih modela te provedbom praktičkih laboratorijskih eksperimenata. Na kraju poglavlja predstavljena je organizacija istraživanja podijeljena u sukcesivne faze.

U drugom poglavlju je sažeto opisana osnovna terminologija te je dan kratak opis fizikalnih osnova s područja mjerenja vlažnosti plinova. Opisani su i različiti načini izražavanja količine vodene pare u plinovima.

Treće poglavlje daje pregled teorijskih osnova i mogućih metoda koje se u svijetu koriste za ostvarivanje primarne realizacije temperature injišta/rosišta plina. Pritom su istaknute prednosti i nedostaci pojedine metode. Obrazložen je odabir 1T-1P metode realizacije, koja je dalje korištena u okviru ovog istraživanja te je predstavljen sustav uz shematski prikaz povezivanja njegovih sastavnih komponenata. U nastavku su temeljito opisani princip rada i konstrukcija saturatora kao osnovne sastavne komponente sustava. Na kraju je dan sažet opis s osnovnim tehničkim podacima svake pojedine sastavne komponente, uključujući i razvijene računalne programe te podsustav za pripremu zraka.

U četvrtom poglavlju opisan je razvoj matematičkog modela realizacije kao i pripadnog modela procjene mjerne nesigurnosti sustava. Temeljito je opisan postupak eksperimentalnog ispitivanja i karakterizacije svake pojedine komponente sustava uz određivanje pripadnog doprinosa ukupnoj nesigurnosti realizacije. Budući da je dio ispitivanja vezanih uz karakterizaciju niskotemperaturnog saturatora proveden nezavisno u MIKES-u I LPM-u, također su prikazani rezultati dobiveni u oba laboratorija te su dani komentari na uočene razlike. U ovom poglavlju su također predstavljeni novi matematički modeli i novi postupci vezani uz karakterizaciju termometara korištenih za određivanje temperature saturacije. Predstavljen je i postupak ispitivanja utjecaja onečišćenja vode u glavnoj komori saturatora na tlak zasićenja vodene pare, a time i na temperaturu realizacije. Na kraju poglavlja prikazan je budžet nesigurnosti za više temperaturnih točaka realizacije.

Peto poglavlje daje temeljit opis bilateralne usporedbe primarnih realizacija LPM-a i MIKES-a, kojom su potvrđene mjerne nesigurnosti novog sustava u LPM-u. Dan je opis organizacije uz sažetu proceduru usporedbe. Prikazani su rezultati karakterizacije prijenosnog etalona. Također je prikazan postupak obrade rezultata dobivenih mjerenjima u oba laboratorija. Na kraju poglavlja predstavljeni su faktori slaganja laboratorija u pojedinim točkama realizacije te je izvršeno povezivanje rezultata s referentnim vrijednostima prve ključne usporedbe na predmetnom području EURAMET.T-K6 (ERV). Poglavlje završava diskusijom rezultata.

U nastavku ovog poglavlja, izdvojeni su glavni rezultati istraživanja te su predstavljeni planovi budućih istraživanja.

6.2 Glavni rezultati rada

Istraživanje na predmetnom području urodilo je kontinuiranim postavljanjem dodatnih ciljeva od kojih su mnogi i ostvareni te prikazani ovim radom. Ovim je istraživanjem uspješno utvrđen novi primarni etalon za realizaciju injišta/rosišta zraka te je omogućen prijenos sljedivosti na sekundarne etalone za mjerenje vlažnosti u području injišta/rosišta između -70 °C i 5 °C, pri protocima zraka u granicama od 1.0 $L \cdot min^{-1}$ do 2.5 $L \cdot min^{-1}$. Uspješno su karakterizirane sve komponente sustava te je utvrđena proširena mjerna nesigurnost realizacije u granicama između 40.4 mK i 50 mK, na razini pouzdanosti P=95%. Pritom je uspješno razvijen originalan postupak određivanja samozagrijavanja termometra smještenog u struji zraka unutar radnog volumena saturacijske komore. Razvijen je matematički model realizacije injišta/rosišta i pripadne mjerne nesigurnosti koji je prilagođen novom sustavu. Propisane su nove eksperimentalne metode za ispitivanje etalonskih higrometara točke rose. Razvijena je nova programska podrška za upravljanje sustavom te za prikupljanje relevantnih mjerenih veličina. Također je razvijen i novi sustav za pripremu zraka, kojim se istovremeno postižu potrebna čistoća i vlažnost zraka koji ulazi u saturator, omogućava se podešavanje željenog tlaka u području između atmosferskog tlaka i 1090 mbar (apsolutni tlak) uz protoke od 0 $L \cdot min^{-1}$ do 10 $L \cdot min^{-1}$. Originalan doprinos također predstavlja i nezavisno ispitivanje saturatora u dvije različite zone kontrolirane temperature, provedeno u MIKES-u i LPM-u. Rezultati istraživanja pokazali su kako različiti uvjeti u kojima je saturator ispitan, te različita oprema korištena prilikom njegove karakterizacije, nisu imali vidljiv utjecaj na njegove performanse. Standardna nesigurnost zbog neidealne učinkovitosti saturatora u oba je laboratorija procijenjena na $\leq$ 0.022 °C (k=1). Detaljan opis ovog istraživanja trenutno je u postupku objavljivanja u časopisu „International Journal of Thermophysic“.

Ako se u vidu ima hipoteza rada, može se reći da je postavljeni cilj ostvaren i potvrđen međunarodnom usporedbom, za što je objavljena i odgovarajuća KCDB CMC vrijednost. Mogućnost primarne realizacije injišta/rosišta zraka na predmetnom području, s mjernim nesigurnostima ostvarenim u sklopu ovog istraživanja, smješta LPM među najbolje europske institute. Uspješnim potvrđivanjem rezultata etalonske linije razvijene u LPM-u zadovoljavaju se zahtjevi za dobivanje statusa nacionalnog etalona vlažnosti i osigurava sljedivost prema odgovarajućim međunarodnim etalonima za realizaciju i prenošenje jedinice vlažnosti u Republici Hrvatskoj. U skladu s rezultatima ovog rada, LPM je 2009. godine uspješno

proširio područje akreditacije kod njemačkog akreditacijskog tijela DAkkS, na mjerenje injišta/rosišta.

Novim etalonskim sustavom otvara se prostor i za nova istraživanja na predmetnom području, s razinama točnosti koje do sada nisu bile ostvarive.

6.3 Mogućnosti daljnjeg istraživanja

Istraživanja predstavljena u ovom radu trenutno se proširuju u nekoliko smjerova. S obzirom na rezultate postignute na području niskih injišta/rosišta, nastavljen je razvoj novog saturatora namijenjenog za područje rosišta od 1 °C do 65 °C (HRS). Novi saturator je uspješno izrađen i implementiran u LPM-u pri čemu se za realizaciju koristi ista oprema koja je korištena i u niskotemperaturnom sustavu (etalonski termometri, oprema za mjerenje otpora, linija za pripremu zraka i ostalo). Visokotemperaturni sustav već je sudjelovao u ključnoj EURAMET usporedbi s oznakom P717, koja se trenutno nalazi u fazi obrade rezultata. Na temelju ove usporedbe planira se izvršiti proširivanje područja realizacije rosišta LPM-a u bazi CIP MRA KCDB. Performanse novog visokotemperaturnog sustava su 2009. godine priznate od strane njemačkog akreditacijskog tijela DAkkS, a od 2014. godine i od strane Hrvatske akreditacijske agencije.

Drugi pravac istraživanja u kojem se LPM trenutno proširuje predstavlja realizacija i mjerenje relativne vlažnosti zraka. Zagrije li se zrak poznatog injišta/rosišta na poznatu temperaturu (koju je moguće precizno odrediti), te zatim uvede u termostatiranu komoru, možemo s relativno malim nesigurnostima odrediti i relativnu vlažnost zraka unutar njenog radnog volumena. U LPM-u je već postavljeno idejno rješenje takvog sustava koji se temelji na generatoru vlažnosti predstavljenom u ovoj disertaciji. S ovim ciljem trenutno je odabrana i kupljena termostatirana kupka za održavanje željene temperature ispitne komore, odabrani su i kupljeni potrebni termometri za mjerenje temperature zraka, a ispitna komora s pripadnim izmjenjivačem nalazi se u završnoj fazi konstrukcije. Pretpostavlja se da će novi sustav omogućiti proširenje mjernih mogućnosti LPM-a na području mjerenja relativne vlažnosti zraka uz istovremeno smanjenje mjernih nesigurnosti u odnosu na dosadašnje.

Treći pravac planiranog unaprjeđenja mogućnosti LPM-a na ovom polju odnosi se na sami niskotemperaturni generator, pri čemu se planira nastavak istraživanja u skladu s postojećim trendovima u svijetu. U ovom trenutku moguća poboljšanja odnose se na opremanje generatora posebno izvedenom recirkulacijskom pumpom za zrak, kojom bi se mogli ostvariti

veći protoci generiranog zraka poznatog injišta/rosišta. Ugradnjom preciznog elektronički kontroliranog regulatora protoka mogla bi se ostvariti viša razina automatizacije sustava te dodatno smanjiti njegova nesigurnost zbog oscilacija tlaka i protoka u komori saturatora. Sustav je također moguće opremiti barometrom sa širim radnim područjem, čime bi se omogućilo generiranje zasićenog zraka pri višim tlakovima. Također je u planu proširivanje mogućnosti računalnih programa na nivo na kojem bi bila omogućena potpuno automatizirana provedba cijelog umjeravanja u više točaka realizacije, pri čemu bi računalo moglo ocijeniti jesu li ostvareni kriteriji stabilnosti potrebni za završetak mjerenja u jednoj točci i pritom nastaviti s umjeravanje na sljedećoj temperaturi, bez intervencije operatera.

ŽIVOTOPIS

Danijel Šestan rođen je 17. siječnja 1977. godine u Zagrebu. Tehničku školu Ruđera Boškovića završava 1995. godine, kada upisuje Fakultet strojarstva i brodogradnje. Diplomirao je 2006. godine na Procesno-energetskom smjeru, usmjerenje Procesna tehnika. Poslijediplomski doktorski studij upisao je 2008. godine.

Od 2005. godine zaposlen je kao voditelj projekata u poduzeću „SCAN-Pos d.o.o.“, a od 2008. godine radi na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu kao znanstveni novak pri Zavodu za termodinamiku, toplinsku i procesnu tehniku, Katedra za toplinsku i procesnu tehniku. Tijekom rada na fakultetu aktivno sudjeluje u izvođenju vježbi iz kolegija Toplinska i procesna mjerenja, Mjerenja u zrakoplovstvu 2, Primijenjene računalne metode, Toplinska procesna i mehanička mjerenja, Mjerenja u energetici i Teorija i tehnika mjerenja. Također sudjeluje u radu Nacionalnih laboratorija za temperaturu i vlažnost, u okviru kojih provodi glavninu znanstveno-istraživačkog rada. Kao autor ili koautor objavio je devet znanstvenih radova od kojih su tri izvorni znanstveni radovi u časopisima koji su indeksirani u bazi podataka Current Contents. Osim nastavnog i znanstvenog rada na područjima mjerenja vlažnosti i temperature, također sudjeluje i na području akreditacije umjernih laboratorija kao ekspert Hrvatske akreditacijske agencije.

Aktivno se služi engleskim te pasivno njemačkim jezikom. Oženjen je i otac dvoje djece.

BIOGRAPHY

Danijel Šestan was born on January 17, 1977 in Zagreb. In 1995, he finished high school and enrolled at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture. He graduated in 2006 at the Department of Thermodynamics, Thermal and Process Engineering. He enrolled in the postgraduate study at the Department of Thermodynamics, Thermal and Process Engineering in the year 2008.

Since 2005 he was employed as a project leader in an “SCAN-Pos d.o.o.” company. From 2008 he works at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture in Zagreb at the Department of Thermodynamics, Thermal and Process Engineering, Chair of Thermal and Process Engineering, as a teaching assistant for several courses. He also works as a research assistant at National laboratory for humidity and temperature, where he carries out the majority of his scientific research. He is appointed as an expert by Croatian Accreditation Agency in fields of hygrometry and thermometry. He published nine scientific papers.

He is married and has two children. He is fluent in English and uses German.

LITERATURA

1. Wiederhold, P.R., *Water vapor measurement*. 1997, New York: Marcel Dekker.
2. Bell, S., *The Expanding Horizons of Humidity Measurement*, in *Proceedings of the 7th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science*. 1999. p. 11-18.
3. Wexler, A. and R.W. Hyland, *Formulation for the thermodynamic properties of the saturated phases of H2O from 173,15 K to 473,15 K.* ASHRAE Trans., 1983. **89(2A)**: p. 500-519.
4. Heinonen, M. and L. Uusipaikka, *An apparatus for testing humidity sensors at low temperatures*, in *TEMPMEKO 2004 : 9th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science*, D. Zvizdic, Editor. 2004, Laboratory for Process Measurement, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture: Cavtat, Croatia. p. 669-675.
5. Hudoklin, D. and J. Drnovsek, *The new LMK primary standard for dew-point sensor calibration: Evaluation of the high-range saturator efficiency.* International Journal of Thermophysics, 2008. **29**(5): p. 1652-1659.
6. Blanquart, B., B. Cretinon, and Y. Hermier, *Improvement of CETIAT humidity generator for dew/frost-point in a range from -80 °C up to +15 °C*, in *4th International Symposium on Humidity and Moisture*, H. Chang, Editor. 2002, Center for Measurement Standards, ITRI, National Measurement Laboratory R.O.C.: Taipei. p. 26-32.
7. Nielsen, J. and M.J. de Groot, *Revision and uncertainty evaluation of a primary dewpoint generator.* Metrologia, 2004. **41**(3): p. 167.
8. Su, P.-G. and R.-J. Wu, *Uncertainty of humidity sensors testing by means of divided-flow generator.* Measurement, 2004. **36**(1): p. 21-27.
9. Mackrodt, P., *A New Attempt on a Coulometric Trace Humidity Generator.* International Journal of Thermophysics, 2012. **33**(8-9): p. 1520-1535.
10. Vega-Maza, D., et al., *A Humidity Generator for Temperatures up to 200 degrees C and Pressures up to 1.6 MPa.* International Journal of Thermophysics, 2012. **33**(8-9): p. 1477-1487.

11. Heinonen, M., *A comparison of humidity standards at seven European national standards laboratories.* Metrologia, 2002. **39**(3): p. 303-308.

12. Heinonen, M., et al., *Investigation of the Equivalence of National Dew-Point Temperature Realizations in the −50 °C to + 20 °C Range.* International Journal of Thermophysics, 2012. **33**(8-9): p. 1422-1437.

13. Stevens, M. and S.A. Bell, *The Npl Standard Humidity Generator - an Analysis of Uncertainty by Validation of Individual Component Performance.* Measurement Science & Technology, 1992. **3**(10): p. 943-952.

14. Zvizdic, D., M. Heinonen, and D. Sestan, *New Primary Dew-Point Generators at HMI/FSB-LPM in the Range from -70 degrees C to + 60 degrees C.* International Journal of Thermophysics, 2012. **33**(8-9): p. 1536-1549.

15. Hudoklin, D., et al., *Design and validation of a new primary standard for calibration of the top-end humidity sensors.* Measurement, 2008. **41**(9): p. 950-959.

16. Zvizdic, D., et al., *A hygrometer calibration facility based on two temperature humidity generator*, in *Third International Symposium on Humidity and Moisture*, D.S. Bell, Editor. 1998, National Physical Laboratory: Teddington, United Kingdom. p. 119-126.

17. Zvizdić, D., et al., *A New Two Temperature Humidity Generator as a Primary Standard For Measuring Humidity in Croatia*, in *TEMPMEKO '99 : The 7th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science*, J.F. Dubbeldam and M.J. de Groot, Editors. 1999, NMi Van Swinden Laboratorium: Delft. p. 203-208.

18. Zvizdić, D., T. Stašić, and L. Grgec Bermanec, *Performance of single-temperature (1-T) dew point generator of LPM-Croatia*, in *TEMPMEKO 2004 : 9th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science*, D. Zvizdic, Editor. 2004, Laboratory for Process Measurement, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture: Cavtat, Croatia. p. 957-962.

19. Zvizdic, D. and D. Šestan, *Calibration of dew-point hygrometers - Calibration Procedure "CP-VL01"*. 2013, Laboratorij za procesna mjerenja, Fakultet strojarstva i brodogradnje: Zagreb.

20. Goff, J.A. and S. Gratch, *Low-pressure properties of water from -160 to 212 F*. 1946, Transactions of the American society of heating and ventilation engineers: New York. p. 95-122.

21. Wexler, A. and L. Greenspan, *Vapor Pressure Equation for Water in Range 0 to 100 °C.* Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry, 1971. **75A**: p. 213-230.

22. Wexler, A., *Vapor Pressure Formulation for Water in Range 0 to 100°C. A Revision.* Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry, 1976. **80A**: p. 775-785.

23. Wexler, A., *Vapor Pressure Formulation for Ice.* Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry, 1977. **81A(1)**: p. 5-19.

24. Sonntag, D., *Advancements in the field of hygrometry.* Meteorogische Zeitschrift 1994. **N. F. 3**: p. 51-66.

25. Hardy, B., *ITS-90 formulations for vapor pressure, frostpoint temperature, dewpoint temperature and enhancement factors in the range -100 to +100°C*, in *Third International Symposium on Humidity and Moisture*, D.S. Bell, Editor. 1998, National Physical Laboratory: Teddington, United Kingdom. p. 214-222.

26. Murphy, D.M. and T. Koop, *Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications.* Quart. J. Royal Meteorol. Soc.,, 2005. **131**: p. 1539-1565.

27. Harrison, L.P., *Fundamentals, concepts and definitions relating to humidity*, in *Humidity and Moisture Measurement and Control in Science and Industry*, A. Wexler, Editor. 1963, Reinhold Publishing Co. : New York. p. 3-69.

28. Greenspan, L., *Functional Equations for the Enhancement Factors for CO2-Free Moist Air.* Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry, 1976. **80A**(1): p. 41-44.

29. NPL, *A Guide to the measurement of humidity*. 1996, The Institute of Measurement & Control, National Physical Laboratory: London. p. 48.

30. Hudoklin, D., *Načrtovanje, izgradnja in analiza primarnega generatorja rosišča*. 2008, Univerza v Ljubljani: Ljubljana.

31. 98-3:2008, I.I.G., *Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)*. 2008.

32. Wexler, A. and R.H. Hyland, *The NBS Standard Hygrometer*, in *National Bureau of standards Monograph*. 1964, U.S. Government Printing Office: Washington DC. p. 35.

33. Takahashi, C. and T. Inamatsu. *Construction of A Gravimetric Hygrometer*. in *Moisture and Humidity*. 1985. Washington DC: Instrument Society of America.

34. Bell, S. *The NPL Primary Gravimetric Hygrometer*. in *Papers and Abstracts from the Third International Symposium on Humidity and Moisture*. 1998. Tedddington, UK: National Physical Laboratory.

35. Meyer, C.W., et al., *The second-generation NIST standard hygrometer.* Metrologia, 2010. **47**(3): p. 192.

36. Takahashi, C. and T. Inamatsu. *Trial Construction of a Precision Humidity Generator*. in *Moisture and Humidity*. 1985. Washington DC: Instrument Society of America.

37. Actis, A., et al. *The use of a humid air generator as a reference method of measuring humidity*. in *Papers and Abstracts from the Third International Symposium on Humidity and Moisture*. 1998. Tedddington, UK: National Physical Laboratory.

38. George, M., *Application of the phase equilibrium method for generation of -100 °C of humid gas frost-point temperature.* Measurement Science and Technology, 2000. **11**(6): p. 818.

39. Heinonen, M., *Methods to investigate a dew-point temperature standard in an extended range*, in *5th International Symposium on Humidity and Moisture*, P. Huang and J.D. Brionizio, Editors. 2006, National Institute of Metrology, Quality and Metrology INMETRO: Rio de Janeiro.

40. Wexler, A., *Vapor-Pressure Formulation for Ice.* Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a-Physics and Chemistry, 1977. **81**(1): p. 5-20.

41. Scace, G.E., et al., *An overview of the NIST hybrid humidity generator*, in *5th International Symposium on Humidity and Moisture*, P. Huang and J.D. Brionizio, Editors. 2006, National Institute of Metrology, Quality and Metrology INMETRO: Rio de Janeiro.

42. Zvizdic, D., et al., *New primary low-range dew-point generator at LPM*, in *XIX IMEKO World Congress, Fundamental and Applied Metrology*, P.S. Girao, Editor. 2009, International Measurement Confederation IMEKO: Lisbon. p. 1567-1570.

43. Elpos, *ELEKTRIČNA GRIJANJA, katalog*. 2014, WElpos d.o.o.

44. Kambič, *Uputstvo za upotrebu, Kalibracijska kupelj OB - 50 LT*. 2006, Kambič Laboratorijska oprema.

45. ASL, *F700 Precision Thermometry Bridge Operator' s Handbook, F700-14-002*. Automatic Systems Laboratories LTD.

46. Sostmann, H., *Fundamentals of Thermometry Part 4: Standard Thermometers, Bridges and Measurements.* Isotech Journal of Thermometry 2, 1991. **2**.

47. Vaisala, *Vaisala BAROCAP Pressure Module*. 2013, Vaisala Oyj.

48. *Calibration certificate for digital barometer Vaisala PTB330(500-1100), Certificate report no. H44-09200014* 2009.

49. Grgec-Bermanec, L., *RAZVOJ I KARAKTERIZACIJA PRIMARNOG ETALONA TLAKA*, in *Tehničke znanosti - Strojarstvo*. 2011, Sveučilište u Zagrebu: Zagreb. p. 118.

50. Zvizdic, D. and L. Grgec-Bermanec, *Comparison Calibration of Pressure Sensors*. 2009, Laboratorij za procesna mjerenja, Fakultet strojarstva i brodogradnje: Zagreb.

51. MBW, *373 Dew Point Hygrometer*. 2013, MBW calibration.

52. Drnovsek, J., J. Bojkovski, and I. Pusnik. *A general procedure for evaluation of calibration baths in precision temperature measurements*. in *Instrumentation and Measurement Technology Conference, 1997. IMTC/97. Proceedings. Sensing, Processing, Networking., IEEE*. 1997.

53. Drnovšek, J., J. Bojkovski, and I. Pušnik, *GENERAL PROCEDURE FOR UNCERTAINTY EVALUATION OF A TEMPERATURE CALIBRATION BATH.* Instrumentation Science & Technology, 2000. **28**(5): p. 413-420.

54. Zvizdic, D. and D. Serfezi, *Testing of Isothermal Zones / Quality manual - Working Instructions "WI-TE02"*. 2002, Laboratorij za procesna mjerenja, Fakultet strojarstva i brodogradnje: Zagreb.

55. *Report of calibration of platinum resistance thermometer, Report No. A7905003*. 2007.

56. *Report of calibration of platinum resistance thermometer, Report No. A7926050*. 2007.

57. Preston-Thomas, H., *The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90).* Metrologia, 1990. **27**(1): p. 3-10 i 107.

58. White, D.R. and P. Saunders, *Using SPRT Calibration Certificates*, in *MSL Technical Guide*. 2008, Measurement Standards Laboratory of New Zeland: New Zeland. p. 5.

59. Zvizdic, D. and T. Veliki, *Calibration of SPRTs Over Ranges / Quality manual - Calibration Procedure "CPTE06"*. 2009, Laboratorij za procesna mjerenja, Fakultet strojarstva i brodogradnje: Zagreb.

60. White, D.R. and P. Saunders, *The propagation of uncertainty on interpolated scales, with examples from thermometry.* Metrologia, 2000. **37**(4): p. 285-293.

61. R., P., D. S., and B. R., *Contribution to the Evaluation of the Uncertainties of the SPRT Calibration in the Defining Fixed Points* BIPM Com. Cons. Thermometrie, 2000. **20**(Document CCT/2000-23).

62. Lira, I., et al., *Expression of the uncertainty of measurement in the calibration of thermometers. Part I: Standard platinum resistance thermometers.* Metrologia, 1999. **36**(2): p. 107-111.

63. BIPM, *Evaluation of measurement data — Supplement 1 to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" — Propagation of distributions using a Monte Carlo method*. 2008, JGCM (Joint Committee for Guides in Metrology).

64. Jaynes, E.T., *Information Theory and Statistical Mechanics.* Physical Review, 1957. **106**(4): p. 620-630.

65. Box, G.E.P. and M.E. Muller, *A Note on the Generation of Random Normal Deviates.* 1958: p. 610-611.

66. Zvizdic, D. and D. Serfezi, *Comparison Calibration of Platinum Resistance Thermometers / Quality manual - Working Instructions "CP-TE01"*. 2002, Laboratorij za procesna mjerenja, Fakultet strojarstva i brodogradnje: Zagreb.

67. V., B., et al. *Influence of SPRT Self-Heating on Measurement Uncertainty in Fixed Point Calibration and Calibration by Comparison*. in *Eighth International Temperature Symposium | 8th | Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry; Volume Seven | AIP*. 2002. Chicago, Illinois (USA): AIP Publishing.

68. Batagelj, V., J. Bojkovski, and J. Drnovšek, *Methods of reducing the uncertainty of the self-heating correction of a standard platinum resistance thermometer in temperature measurements of the highest accuracy.* Measurement Science and Technology, 2003. **14**(12): p. 2151.

69. International Electrotechnical Commission, G., *Industrial platinum resistance thermometer sensors*, in *IEC 60751 (1995-07)*.

70. DKD, *Bestimmung von Thermometerkennlinien*. 2008, Deutscher Kalibrierdienst. p. 58.

71. Curtis, D.J., *Thermal Hysteresis and Stress Effects in Platinum Resistance Thermometers*, in *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry*. 1982, American Institute of Physics: New York. p. 803-812.

72. J., Z., *Error Sources That Effect Platinum Resistance Thermometer Accuracy Part 5 – Hysteresis*. 2011, Minnetonka: Burns Engineering. p. 1-4.

73. M., H.H. and P.K. M. *Achievable Accuracy and Stability of Industrial RTDs*. in *Seventh International Symposium on Temperature*. 1992. Toronto, Canada: American Institute of Physics.

74. EA-4/02, E.T.f.R.o.W.d.-. *Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration.* 1999.

75. V., B., B. J., and P. I. *Optimizing the Uncertainty due to the Self-Heat of Platinum Resistance Thermometers in Practical Use*. in *XVII IMEKO World Congress / Metrology in the 3rd Millenium* 2003. Dubrovnik, Croatia: IMEKO&HMD.

76. Nicholas, J.V. and D.R. White, *Traceable temperatures : an introduction to temperature measurement and calibration*. 2nd ed. ed. 2001, Chichester: Wiley.

77. Joung, W., et al. *Nonlinearity assessment of ASL F900 resistance thermometry bridges*. in *Ninth International Temperature Symposium*. 2012. Los Angeles, California (USA): AIP Publishing LLC.

78. Strouse, G.F. and K.D. Hill. *Performance Assessment of Resistance Ratio Bridges used for the Calibration of SPRTs*. in *Eighth International Temperature Symposium | 8th | Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry; Volume Seven | AIP*. 2002. Chicago, Illinois (USA): AIP Publishing.

79. Tsai, S.F., *Performance assessment of resistance bridges and multimeters used at CMS.* Journal of Physics: Conference Series, 2005. **13**: p. 4.

80. ISOTECH, *User Maintenance Manual/Handbook for Resistance Bridge Calibrators*. 2011: Isothermal Technology LTD.

81. White, D.R., *A method for calibrating resistance bridges*, in *Proc. TEMPMEKO '96, 6th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science*, P. Marcarino, Editor. 1997, Levrotta & Bello. p. 129-134.

82. White, D.R., et al., *A general technique for calibrating indicating instruments.* Metrologia, 2008. **45**(2): p. 199.

83. White, D.R., et al., *A simple resistance network for calibrating resistance bridges.* Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on, 1997. **46**(5): p. 1068-1074.

84. Giacomo, P., *Equation for the Determination of the Density of Moist Air (1981).* Metrologia, 1982. **18**(1): p. 33.

85. Davis, R.S., *Equation for the Determination of the Density of Moist Air (1981/91).* Metrologia, 1992. **29**(1): p. 67.

86. Picard, A., et al., *Revised formula for the density of moist air (CIPM-2007).* Metrologia, 2008. **45**(2): p. 149.

87. Moritz, H., *Geodetic Reference System 1980*, in *The Geodesist's Handbook*, O.B. Andersen, Editor. 2000, International Association of Geodesy: Copenhagen.

88. Geofizika, *Proračun vrijednosti sile teže za poziciju FSB-LPM.* 1999.

89. Sutton, C.M., *The Pressure Balance as an Absolute Pressure Standard.* Metrologia, 1994. **30**(6): p. 591.

90. Heinonen, M., *Validation of the MIKES Primary Dew-point Generator*. 1997: Centre for Metrology and Accreditation.

91. Bosma, R., D. Mutter, and A. Peruzzi, *Validation of a dew-point generator for pressures up to 6 MPa using nitrogen and air.* Metrologia, 2012. **49**(4): p. 597.

92. Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*. 2005, Boca Raton, Fla. ; London: CRC Press.

93. Vilbaste, M., et al., *The effect of water contamination on the dew-point temperature scale realization with humidity generators.* Metrologia, 2013. **50**(4): p. 329-336.

94. Heinonen, M., *Comparison of the realisations of local dew/frost-point temperature scales in the range -50 °C to +20 °C*, F.R.D.B.a.b. CCT-WG7, Editor.

95. Martti, H., *Report to the CCT on key comparison EUROMET.T-K6 (EUROMET Project no. 621): Comparison of the realizations of local dew/frost-point temperature scales in the range −50 °C to +20 °C.* Metrologia, 2010. **47**(1A): p. 03003.

96. Martti, H., Z. Davor, and S. Danijel, *Final report on EURAMET.T-K6.1: Bilateral comparison of the realisations of local dew/frost-point temperature scales in the range −70 °C to +20 °C.* Metrologia, 2013. **50**(1A): p. 03009.

97. Heinonen, M., *An apparatus for comparing humidity generators*, in *TEMPMEKO '99 : The 7th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science*, J.F. Dubbeldam and M.J. de Groot, Editors. 1999, NMi Van Swinden Laboratorium: Delft. p. 217-222.

98. Heinonen, M. and M. Vilbaste, *Frost-point measurement error due to a leak in a sampling line.* International Journal of Thermophysics, 2008. **29**(5): p. 1589-1597.

99. 1), W.G.o.t.J.C.f.G.i.M.J.W., *Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement* in *JCGM 100:2008* 2008.

100. Heinonen, M., D. Zvizdic, and D. Sestan, *Intercomparison of the Dew-Point Temperature Realizations at LPM and MIKES in the Range from -70 degrees C to + 20 degrees C.* International Journal of Thermophysics, 2012. **33**(8-9): p. 1451-1457.