

REALIZACIJA METODE ETALONIRANJA GUSTINE TEČNOSTI MERENJEM NA HIDROSTATIČKOJ VAGI U DIREKCIJI ZA MERE I DRAGOCENE METALE

Jelena Bebić, Vladan Škerović, Luka Gažević

Ključne reči: etaloniranje, gustina tečnosti, hidrostatička vaga

KRATAK SADRŽAJ

U radu je prikazana realizacija primarne metode za etaloniranje gustine tečnosti, primenom sistema hidrostatičke vage u Direkciji za mere i dragocene metale. Složeni merni sistem predstavlja modifikaciju postojeće hidrostatičke vage koja se koristi i za etaloniranje areometara, za šta su već međunarodno potvrđene merne mogućnosti DMDM u bazi BIPM-a. Etaloniranje gustine tečnosti vrši se pomoću etalonskog silicijumskog tega, pod strogo kontrolisanim uslovima okoline i temperature tečnosti.

Predstavljeni su i rezultati međulaboratorijskog ključnog poređenja EURAMET.M.D-K2.1 (1522) u kome je učestvovala Laboratorija za gustinu DMDM, koje je obuhvatalo etaloniranje gustine tri tečnosti različitih fizičko-hemijskih karakteristika, na temperaturama od 20 °C i 5 °C. Dati su i izvedeni zaključci na osnovu rezultata poređenja, vezani za rukovanje etaloniranim tečnostima, kao i za samu tehniku vršenja metode etaloniranja u zavisnosti od vrste tečnosti. Ovo poređenje realizovano je u sklopu evropskog istraživačkog EMPIR projekta 17RPT02 “rhoLiq”.

REALIZATION OF LIQUID DENSITY CALIBRATION METHOD USING HYDROSTATIC WEIGHING AT DIRECTORATE OF MEASURES AND PRECIOUS METALS

Keywords: calibration, density of liquids, hydrostatic balance

ABSTRACT

In this paper the realization of primary method for calibration of liquids, using the system of hydrostatic weighing at Directorate of Measures and Precious Metals (DMDM), is presented. The complex measuring system is a modification of the existing hydrostatic balance that is also used for the calibration of hydrometers, for which the DMDM measuring capabilities at the BIPM database have already been internationally confirmed. Liquid density calibration is performed using a standard silicone sinker, under strictly controlled ambient conditions and liquid temperature.

The results of the interlaboratory key comparison EURAMET.M.D-K2.1 (1522) in which the DMDM Density laboratory participated, which included the calibration of density of three liquids of different physico-chemical characteristics, at temperatures of 20 °C and 5 °C, are also presented. Based on the results of the comparison, the conclusions related to the handling of the calibrated liquids, as well as the technique of performing the calibration method, depending on the type of calibrated liquid, were given. This comparison was realized within the European research EMPIR project 17RPT02 "rhoLiq".

Acknowledgements of funding

These major results regarding the liquid density measurements at DMDM are part of a project that has received funding from the EMPIR programme, 17RPT02 rhoLiq – Establishing traceability for liquid density measurements, co-financed by the Participating States and from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme.



UVOD

Uključivanjem u Evropski istraživački EMPIR projekat 17RPT02 rhoLiq Laboratorija za gustinu DMDM je pokrenula razvoj mernog sistema hidrostatičke vage za merenje gustine tečnosti i postavljanje metode merenja gustine tečnosti na primarnom nivou. Složeni merni sistem predstavlja modifikaciju postojeće hidrostatičke vage koja se koristi i za etaloniranje areometara, za šta su već međunarodno potvrđene merne mogućnosti DMDM u bazi BIPM-a, a verifikacija novorealizovane metode je ostvarena kroz učešće u ključnom poređenju EURAMET.M.D-K2.1 (1522) [1].

MERENJE GUSTINE TEČNOSTI NA HIDROSTATIČKOJ VAGI

Dizajn hidrostatičke vage

Sistem hidrostatičke vage predstavlja složeni merni sistem čiji su osnovni delovi navedeni u tabeli 1.

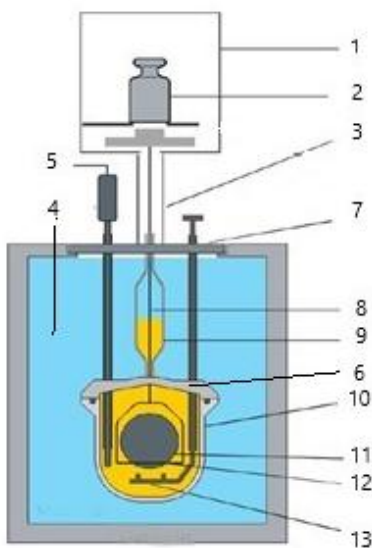
Tabela 1. Oprema u sklopu sistema hidrostatičke vage

Oprema	Merni opseg	Proizvođač	tip
Analitička vaga	(0-520) g; N.V.P. 0,1 mg	Sartorius Lab Instruments GmbH&Co.KG, Nemačka	MSX (SE EA)
Termostatsko vodeno kupatilo sa spoljnim cirkulatorom	(-40 do 100) °C; N.V.P. 0,01 °C	Tamson Instruments, Holandija	TV 7000 TLC 15
Termometrijski otporni most	-260 °C do +962 °C (1mK)	Anton Paar, Austrija	MKT50
Platinski termometri (2)	(1 mK)	Anton Paar; Austrija	T100
Silicijumski teg (sinker)	masa 330 g; zapremina 150 cm ³ / 20°C	Schmidt-Braunschweig, Nemačka	Sinker Type 2
Pt-Rh žica	0,2 mm	Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor	99,95 % Pt + Rh
Termohigrobarometar	(500 -1100) hPa (0 -100) %RH (-40 do +60) °C	Vaisala, Finska	PTU-303
Kamera	/	HIKVISION	DS-2CD4020F
Garnitura tegova E2	1 mg do 200 g	HAIGIS, Nemačka	7723

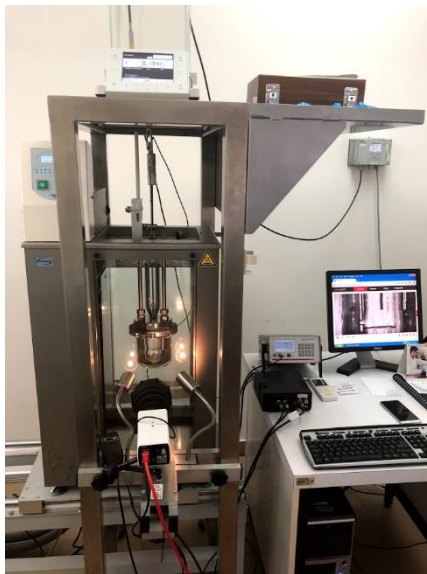
Tehničko rešenje za mernu postavku hidrostatičke vage, za merenje gustine tečnosti (slika 1), obuhvata korišćenje postojećeg termostatskog kupatila (4), analitičke vage (1), termometra (5), konstrukcije sa automatizovanom pokretnom platformom, termohigrobarometra i silicijumskog sinkera (11).

Staklena posuda (10), dimenzija koje omogućavaju korišćenje postojećeg silikonskog sinkera, je namenski izrađena zajedno sa poklopcem od nerđajućeg čelika (6) sa otvorima za termometar, manipulator (13) i cev za punjenje tečnosti, uključujući centralni ulaz sa ekspanzionom posudom (9) kroz koju prolazi platinska žica (8). Takođe je konstruisan kavez za poniranje sinkera (12) koji visi na platinskoj žici i manipulator sa manuelnim upravljanjem, koji se nalazi unutar posude tokom merenja.

Iz poklopca se po tehničkom dizajnu izvode i tri nerđajuće cevi za tri ulaza (termometar, crevo za punjenje i manipulator) koje će služiti za držanje konstrukcije zajedno sa ekspanzionom posudom pričvršćenom za pokrivnu ploču termostatskog kupatila (7). Cela konstrukcija je hermetički zaptivena da bi se mogla potopiti u termostatsko vodeno kupatilo.



Slika 1. Šematski prikaz sistema hidrostatičke vage



Slika 2. Izgled sistema hidrostatičke vage



Postupak merenja

Staklena posuda, prethodno potopljena u termostatsko vodeno kupatilo, puni se tečnošću kroz teflonsko crevo unutrašnjeg prečnika 4 mm. Ceo proces punjenja se posmatra kamerom, kako bi se pazilo da nema vazdušnih mehurića. Kada je tečnost voda, pre merenja se degazira zagrevanjem na 80 °C u trajanju od pola sata. Prilikom punjenja posude tečnošću čija se gustina određuje, u mernoj posudi nalaze se nosač (kavez) za sinker, na kome leži sinker, termometar i manipulator u položaju ispod kaveza.

Nakon punjenja posude tečnošću do približno polovine ekspanzionog suda vrši se stabilizacija temperature na željenoj vrednosti u trajanju od 24 sata. Temperatura okoline je takođe podešena da bude ista ili približna temperaturi tečnosti unutar posude. Na taj način se minimizira prenos toplote iz okoline u tečnost. Takođe je minimalna temperaturna razlika između tečnosti i sinkera.

Radom hidrostatičke vage se upravlja ručno. Postavljanje sinkera na nosač u obliku kaveza se vrši ručnim mehaničkim manipulatorskim sistemom. Pomeranjem položaja manipulatora, koji služi za podizanje sinkera sa metalnih ivica kaveza i spuštanje sinkera na njih, postiže se rasterećenje vage, u kom položaju se meri samo konstrukcija kaveza okačenog na platinsku žicu, ili opterećenje vage, kada se meri i masa sinkera zajedno sa kavezom okačenim o žicu. Merenje mase na analitičkoj vagi (slika 1) se vrši metodom supstitucije (2), pri čemu se mase tegova za supstituciju mere na kraju merenja sinkera ili praznog kaveza. Svako očitavanje vage je srednja vrednost od 100 pojedinačnih očitavanja. Za svaku tečnost se vrši 10 nezavisnih merenja, svako od njih kada je vaga naizmenično opterećena i neopterećena sinkerom.

Određivanje gustine tečnosti

Ako su masa m_s i zapremina V_s silicijumskog tega u vazduhu poznate i ako je masa silicijumskog tega potpuno uronjenog u referentnu tečnost m_s^a određena merenjem, gustina referentne tečnosti ρ_L , [2], se izračunava kao:

$$\rho_L = \frac{(m_s - m_s^a)}{V_s} \quad (1)$$

Rezultat merenja mase m_S^a određuje se metodom supstitucije:

$$m_S^a = m_S \left(1 - \frac{\rho_A}{8000 \text{ kg/m}^3} \right) + (m_{Tmer} - m_{Smer}) \left(1 - \frac{\rho_A}{8000 \text{ kg/m}^3} \right) \quad (2)$$

gde m_S označava masu tegova za supstituciju prema njihovom uverenju o etaloniranju; m_{Tmer} i m_{Smer} označavaju očitavanja vage kada je opterećena silicijumskim tegom, odnosno tegovima za supstituciju. Gustina tegova je poznata i iznosi 8000 kg/m^3 , dok je ρ_A gustina vazduha.

Pri merenju na temperaturama različitim od ciljne temperature i pritiscima različitim od 101325 Pa , odnosno normalnom pritisku, primenjuju se odgovarajuće korekcije rezultata. Gustina na ciljnoj temperaturi i normalnom pritisku određuje se prema jednačini:

$$\rho_{t,p} = \rho_m (1 + \gamma(t - t_0))(1 - \kappa(p - p_0)) \quad (3)$$

Gde je $\rho_{t,p}$ gustina pod standardnim uslovima, ρ_m izmerena gustina, γ koeficijent toplotnog širenja silicijuma, κ je faktor kompresibilnosti silicijuma, t_0 referentna temperatura (iz uverenja o etaloniranju za sinker), a p_0 normalni pritisak ($p_0 = 101325 \text{ Pa}$).

Korekcija na pritisak se ne primenjuje usled male kompresibilnosti silicijumskog tega.

Merna nesigurnost metode

Proračun merne nesigurnosti etaloniranja gustine tečnosti metodom hidrostatičke vage zasnovan je na GUM principima [3]. Budžet merne nesigurnosti na primeru merenja gustine uzorka deuterizovane vode na 20°C je prikazan u tabeli 2.

Tabela 2. Budžet merne nesigurnosti

Uticajna veličina	Vrednost /srednja vrednost	Jedinica	Standardna nesigurnost	Jedinica	Stepeni slobode	Nesigurnost (kg m^{-3})
Masa sinkera	319,79094	g	$7,50 \cdot 10^{-5}$	g	50	0,00051
Zapremina sinkera na njegovoj referentnoj temperaturi	145,22397	cm^3	$2,50 \cdot 10^{-4}$	cm^3	50	0,00170
Termalna ekspanzija zapremine sinkera	0,0000015	cm^3	$1 \cdot 10^{-11}$	cm^3	50	0,00000
(Izotermna) kompresibilnost sinkera		Pa^{-1}		Pa^{-1}	50	0,00000
Masa tegova	174,63	g	$3,34 \cdot 10^{-5}$	g	50	0,00025
Zapremina tegova	21,6686	cm^3	$2,71 \cdot 10^{-3}$	cm^3	50	0,00005
Masena razlika mensiskusa	0	g	$5,00 \cdot 10^{-4}$	g	50	0,00344
Temperatura tečnosti u okolini sinkera	20	$^\circ\text{C}$	$5,10 \cdot 10^{-3}$	K	50	0,00109
Zapreminski termalni koeficijent širenja tečnosti	0,00021	$\text{kg m}^{-3} \text{ K}^{-1}$	0,00002	$\text{kg m}^{-3} \text{ K}^{-1}$	50	0,00008
Izotermalna kompresibilnost tečnosti	$4,60 \cdot 10^{-10}$	Pa^{-1}	$2,00 \cdot 10^{-11}$	Pa^{-1}	50	0,000004
Razlika pokazivanja vage sa sinkerom i bez njega	174,63088	g	$1,41 \cdot 10^{-4}$	g	50	0,00096
Gustina vazduha	1,1888456	kg m^{-3}	$2,97 \cdot 10^{-3}$	kg m^{-3}	50	0,00049
Pritisak tečnosti u okolini sinkera	1019,15	hPa	1,0	hPa	50	0,00005

Razlika visina izmedju tegova i sinkera	0,6	m	0,0	m	50	0,00000
Gradijent gravitacionog ubrzanja	$3,00 \cdot 10^{-7}$	m^{-1}	$1,00 \cdot 10^{-7}$	m^{-1}	50	0,00000
Srednja gustina i eksperimentalna standardna devijacija	999,7540643	$kg\ m^{-3}$	0,000348351	$kg\ m^{-3}$		
Nesigurnost rezultata merenja						
Kombinovana standardna nesigurnost rezultata merenja gustine, u_c	0,0042			$kg\ m^{-3}$		
Efektivni stepeni slobode n_{eff}	102					
Student t-factor $t_{95}(n_{eff})$	1,98					
Proširena merna nesigurnost po gustini, $U_{95} = t_{95}(n_{eff}) u_c$	0,0084			$kg\ m^{-3}$		
Relativna proširena merna nesigurnost po gustini	8			ppm		

Nesigurnosti koje se odnose na masu i zapreminu sinkera na njegovoj referentnoj temperaturi, kao i na termičko širenje zapremine sinkera, preuzete su iz uverenja o etaloniranju.

Za nesigurnost u vezi sa izotermalnom kompresibilnošću sinkera nema dostupnih podataka.

Nesigurnost u vezi sa masom i zapreminom tegova za supstituciju preuzeta je iz uverenja o etaloniranju, kao kvadratni koren iz zbira kvadrata svih nesigurnosti pojedinačnih tegova.

Nesigurnost vezana za razliku u masi meniskusa procenjuje se eksperimentalno, promenom nivoa tečnosti, što se postiže pomeranjem termometra, uronjenog u tečnost čija se gustina meri, gore-dole i merenjem promene mase.

Nesigurnost koja se odnosi na merenje temperature tečnosti u okolini sinkera se procenjuje kao kvadratni koren iz zbira kvadrata nesigurnosti etaloniranja termometra (najveća komponenta 0,005 K), rezolucije termometra, disipacije merenja temperature (zanemarljiva) i procene razlike temperatura tečnosti i sinkera (0,001 K) zbog dugog perioda stabilizacije.

Za uticaj koeficijenta zapreminskog toplotnog širenja tečnosti i izotermne kompresije tečnosti korišćeni su literaturni podaci iz protokola poređenja.

Nesigurnost koja se odnosi na razliku pokazivanja vage opterećene sinkerom i bez njega se procenjuje na osnovu komponenti ponovljivosti i ekscentričnosti (izračunato prema formuli C.6.4.6.1 iz OIML R111) [4].

Nesigurnost vezana za gustinu vazduha se izračunava na sledeći način [4]:

$$u_{\rho_A} = \rho_A \sqrt{\left(\frac{u_f}{\rho_A}\right)^2 + \left(\frac{u_p}{p}\right)^2 + \left(\frac{u_t}{T}\right)^2 + \left(\frac{u_h}{10^4}\right)^2} \quad (4)$$

gde je u_f nesigurnost CIPM formule, u_p nesigurnost merenja pritiska, u_t nesigurnost merenja temperature, u_h nesigurnost merenja relativne vlažnosti, dok su p i T vrednosti pritiska i temperature za vreme merenja.

Nesigurnost koja se odnosi na pritisak u tečnosti u okolini sinkera se procenjuje na osnovu nesigurnosti visine tečnosti iznad centra sinkera.

Nesigurnost visinske razlike tegova i sinkera procenjena je na 0,015 m.

Gradijent gravitacionog ubrzanja sa povezanom nesigurnošću je preuzet iz literature, iz protokola poređenja, kao zadata vrednost.

KLJUČNO POREĐENJE EURAMET.M.D-K2.1 (1522)

U sklopu evropskog istraživačkog EMPIR projekta 17RPT02 rhoLiq - Uspostavljanje sledivosti za merenja gustine tečnosti, realizovano je ključno poredjenje EURAMET.M.D-K2.1 (1522) u kome je učestvovala Laboratorija za gustinu DMDM, koje je obuhvatalo etaloniranje gustine tri tečnosti različitih fizičko-hemijskih karakteristika, na temperaturama od 20 °C i 5 °C, [1]. Tečnosti čija se gustina određivala u sklopu poređenja bile su deuterizovana ultračista voda, tetrahloretilen (TCE) i viskozno ulje EF168. Nacionalni metrološki institut Austrije, BEV, bio je organizator poređenja i ujedno i pilot laboratorija, uz podršku nacionalnog metrološkog instituta Nemačke, PTB-a, koji je obezbedio uzorke tečnosti. U poređenju je učestvovalo deset evropskih metroloških instituta, odnosno zemalja. Merenja su vršena od marta do juna 2021. godine.

U tabeli 3. Prikazani su referentni rezultati gustine za izabrane tečnosti i temperature

Tabela 3. Referentne vrednosti gustine

Tečnosti i temperature		X_{ref}	$U_{\text{ref}} (k=2)$
		kg m ⁻³	
Voda	20 °C	998,4205	0,0066
TCE	5 °C	1647,424	0,053
	20 °C	1622,598	0,053
EF168	20 °C	830,358	0,045

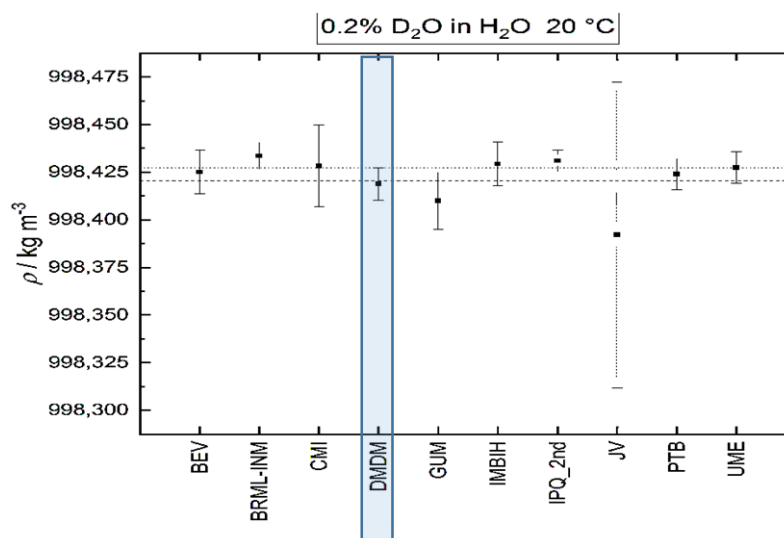
U tabeli 4. Prikazani su rezultati merenja gustine deuterizovane vode (0,2 % D₂O u H₂O) na temperaturi od 20 °C. Date su vrednosti gustine, proširene merne nesigurnosti, stepen ekvivalentnosti zajedno sa pripadajućom mernom nesigurnošću i apsolutna normalizovana greška E_n [1].

Tabela 4. Rezultati poređenja za deuterizovanom vodom na 20°C

Učesnici	ρ u kg m ⁻³	$U(\rho)$ u kg m ⁻³	D_i u kg m ⁻³	$U(D_i)$ u kg m ⁻³	E_n
BEV-PTP	998,425	0,011	0,0045	0,0093	0,49
BRML-INM	998,4336	0,0070	0,0131	0,0096	1,36
CMI	998,428	0,022	0,008	0,023	0,35
DMDM	998,4188	0,0084	-0,002	0,011	0,16
GUM	998,410	0,015	-0,011	0,016	0,65
IMBIH	998,429	0,012	0,009	0,013	0,66
IPQ_2nd	998,4309	0,0056	0,0104	0,0087	1,20
JV	998,392	0,080	-0,029	0,081	0,35
PTB	998,4240	0,0081	0,0035	0,0047	0,74
UME	998,4275	0,0082	0,007	0,011	0,66

Dobijeni rezultati potvrđuju da je realizacija sistema hidrostatičke vage i postavka metode merenja gustine tečnosti uspešna i da omogućava dalji rad na razvoju etalona gustine tečnosti u Laboratoriji za gustinu DMDM. Rezultati ovog poređenja pokazuju da pri rukovanju tečnostima treba obratiti posebnu pažnju. Kontaminacije se mogu lako uneti u uzorke i mogu izazvati odstupanja od referentnih vrednosti koja su veća od navedenih nesigurnosti merenja. Posebno ovo važi za higroskopske tečnosti kao što je tetrahloretilen, pri čijem merenju je došlo do kontaminacije uzorka vodom iz vazduha. Pri određivanju

gustine tečnosti na niskim temperaturama, moguća je i pojava kondenzacije, dok kod viskoznih tečnosti postoji problem pojave mehurâ vazduha prilikom unošenja tečnosti u mernu posudu. Unapređenje metode merenja gustine tečnosti na hidrostatickoj vagi u DMDM će se bazirati na usavršavanju postupka rukovanja referentnim tečnostima.



Slika 3. Voda na 20 °C. Izmerene (**Error! Reference source not found. 4**) i referentne vrednosti gustine (X_{ref} : isprekidana linija; $X_{ref} \pm U_{ref}$: tačkaste linije, tabela 3) sa njihovim proširenim nesigurnostima ($k=2$).

ZAKLJUČAK

Realizacijom mernog sistema hidrostaticke vage u Laboratoriji za gustinu Direkcije za mere i dragocene metale, ostvaren je primarni etalon koji se nalazi na vrhu lanca sledivosti merenja i etaloniranja u oblasti gustine tečnosti. Ovim je, osim samog značaja nezavisne realizacije ove fizičke veličine, ostvarena sledivost za etaloniranje denzitometara sa oscilujućom cevi, kao i za proizvodnju i sertifikovanje referentnih materijala - tečnosti poznatih gustina. Na taj način, modifikacijom i realizacijom mernog sistema hidrostaticke vage za etaloniranje tečnosti uspostavljeno je jedinstvo i sledivost merenja u oblasti gustine tečnosti na najvišem nivou u Republici Srbiji.

ZAHVALNOST

Zahvaljujemo se kolegama iz Direkcije za mere i dragocene metale koji su pomogli realizaciju ovog rada. Deo finansijskih sredstava je obezbeđen sa EMPIR projekta 17RPT02 "rhoLiq".

LITERATURA

- [1] L Prochaska, J Rauch, A Furtado, F Benga, P Bartos, J Bebic, E Lenard, S Alisic, A Alic, P T Neuvonen, G S Sariyerli and Ü Y Akcadag' Final report on EURAMET key comparison EURAMET.M.D-K2.1 (1522), 2024 *Metrologia* **61** 07006
- [2] Guideline on liquid density measurement using a hydrostatic weighing apparatus, Draft EURAMET Technical Guide No. n Version 1.0 (04/2018), unpublished
- [3] JCGM 100:2008, "Evaluation of measurement data - Guide to the expression for uncertainty in measurements," BIPM.
- [4] OIML R111-1, Weights of classes E₁, E₂, F₁, F₂, M₁, M₁₋₂, M₂, M₂₋₃ and M₃, Part 1, 2004.

Podaci o autorima:

dr Jelena Bebić, dipl inž. teh., Rukovodilac Grupe za metrologiju u hemiji, Direkcija za mere i dragocene metale, Mike Alasa 14, Beograd, e-mail: jelenabebic@dmdm.rs, Tel. (+381) (11) 202 44 27, Mob: (+381)(66) 860 4083.

dr Vladan Škerović, dipl inž., Tehnički direktor AMSS-Centar za motorna vozila d.o.o., Kneginje Zorke 58, Beograd, e-mail: vladan@cmv.rs , Tel. (+381) (65) 9871664.

Luka Gažević, dip.inž., Grupa za metrologiju u hemiji, Direkcija za mere i dragocene metale, Mike Alasa 14, Beograd, e-mail: lukagazevic@dmdm.rs, Tel. : (+381)(66) 860 4165.