

COMPARAȚIE INTERNAȚIONALĂ DE PUNCTUL TRIPLU AL APEI SPRE O MAI PRECISĂ DEFINIȚIE A KELVINULUI

INTERNATIONAL COMPARISON OF WATER TRIPLE POINT CELLS LEADING TO A MORE PRECISE DEFINITION OF THE KELVIN

Mihaela NEDEA

INSTITUTUL NAȚIONAL DE METROLOGIE
NATIONAL INSTITUTE OF METROLOGY

Rezumat. *Punctul triplu al apei este utilizat pentru definirea kelvinului, unitatea de măsură a temperaturii termodinamice din Sistemul Internațional de Unități (SI) și este cel mai important punct fix de temperatură din Scara Internațională de Temperaturi (SIT 90). Comparația cheie EUROMET.T-K7 de celule de punctul triplu al apei (PTA) este o extindere la nivel regional a comparației cheie de celule de punctul triplu al apei CCT-K7 organizată de Comitetul Internațional de Măsurii și Greutăți (CIPM). Decizia de a începe această comparație a fost luată în timpul întâlnirii Comitetului Tehnic de Termometrie al EUROMET în anul 2005 (Viena, 2005). Institutul NMi VSL a fost desemnat pentru organizarea acestei comparații, cu ajutor din partea a șase institute co-pilot. În urma comparației cheie precedente de punctul triplu al apei, CCT K7, Comitetul Consultativ de Termometrie (CCT) al Convenției Metrului a recomandat să fie specificată compoziție izotopică a apei precum cea a Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW). Această clarificare a definiției kelvinului a fost inclusă în noua versiune recentă a broșurii SI.*

Cuvinte cheie: *comparație cheie, punctul triplu al apei, compoziție izotopică, incertitudine.*

Abstract. *The water triple point serves to define the kelvin, the unit of thermodynamic temperature, in the International System of Units (SI) and it is the most important temperature fixed point in the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90). EUROMET.T-K7 key comparison of water triple point (WTP) cells is a regional extension of Comité International des Poids et Mesures (CIPM) key comparison CCT-K7. The decision to initiate this comparison was taken during the 2005 meeting of EUROMET Thermometry Technical Committee (Vienna, April 2005). The NMi VSL was charged with organizing this comparison, with support from six co-pilot institutes. After the previously key comparison, CCT K7, the Consultative Committee for Thermometry (CCT) of the Metre Convention has recommended that the isotopic composition of the water should be specified as that of Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW). This clarification of the kelvin definition has been included in the recent new version of the SI brochure.*

Keywords: *key comparison, water triple point, isotopic composition, uncertainty.*

1. INTRODUCERE

Kelvinul, unitatea de măsură a temperaturii termodinamice din Sistemul Internațional de Unități (SI), este definit prin atribuirea valorii temperaturii de 273,16 K punctului triplu al apei. În plus, punctul triplu al apei este cel mai important punct fix de temperatură al Scării Internaționale de Temperatură din 1990, SIT 90, deoarece servește ca temperatură de referință pentru măsurările cu termometre cu rezistență din platină etalon între 13,803 3 K și 1 234,93 K [1]. În acest domeniu, orice valoare a temperaturii T_{90} este determinată în funcție de raportul $W_{(T90)}$ al celor două valori ale rezistenței termometrului etalon, adică dintre valoarea rezistenței

1. INTRODUCTION

The kelvin, unit of thermodynamic temperature, in the International System of Units (SI), is defined by assigning the temperature 273.16 K to the triple point of water. In addition, the water triple point is the most important temperature fixed point of the International Temperature Scale of 1990, the ITS-90, because it serves as a reference temperature for measurements with standard platinum resistance thermometers between 13,803 3 K and 1 234,93 K. In this range, any temperature T_{90} is determined in terms of the ratio $W_{(T90)}$ of two resistances of a standard thermometer, the resistance $R_{(T90)}$ at the temperature

$R_{(T90)}$ la temperatura T_{90} și valoarea rezistenței $R_{(273.16)}$ la punctul triplu al apei.

$$W_{(T90)} = R_{(T90)} / R_{(273.16)}$$

Orice componentă a incertitudinii determinată la realizarea punctului triplu al apei este propagată pe întreg domeniul de temperatură. Pentru realizarea punctului triplu al apei sunt utilizate celule de punctul triplu al apei de construcție proprie sau construite de diferiți producători comerciali.

Comparația cheie EUROMET.T-K7 de celule de punctul triplu al apei (PTA) este o extindere a nivel regional a comparației cheie CCT-K7 a CIPM [2].

Decizia de a începe această comparație a fost luată în timpul întâlnirii Comitetului Tehnic de Termometrie al EUROMET în anul 2005 (Viena, 2005). Cu aceeași ocazie, institutul NMi VSL a fost desemnat pentru organizarea acestei comparații, cu ajutor din partea a șase institute co-pilot: CEM (Spania), INRIM (Italia), LNE-INM/CNAM (Franța), MIRS/FE-LMK (Slovenia), SMD (Belgia) și SMU (Slovacia).

Pe lângă importanța sa deosebită pentru termometrie, rezultatele acestei comparații sunt importante în mod special pentru analiza la nivel internațional a Capabilităților de Măsurare și Etalonare (CMC-uri) ale Institutelor Naționale de Metrologie din cadrul Aranjamentului de Recunoaștere Mutuală (MRA). Acesta oferă beneficiarilor o cantitate semnificativă și sigură de informații asupra comparabilității serviciilor naționale de metrologie și oferă o bază tehnică pentru acorduri pe scară largă negociate în tranzacțiile internaționale, comerțul și afacerile externe. Rezultatele obținute în urma acestei comparații permit verificarea CMC-urilor participanților, corespunzătoare comparației, dar acest aspect nu va fi discutat în cele ce urmează.

Această lucrare descrie aspectele experimentale ale comparației și rezultatele acesteia. Raportul complet al comparației este disponibil în altă publicație [1]. Lipsa de precizie în definirea kelvinului a fost remediată în noua și cea de a 8-a ediție a broșurii SI, unde definiția kelvinului este acum însoțită de o clarificare, care specifică compoziția izotopică a apei din celulă.

Este binecunoscut faptul că măsurarea la punctul triplu al apei este de o importanță crucială în termometrie și efectuarea ei este necesară pentru etalonarea la orice punct fix de temperatură.

2. COMPARAȚIA DE CELULE DE PTA

2.1. Obiectivele comparației

Obiectivele specifice acestei comparații au fost acela de a fi efectuată o comparație directă a celulelor de punctul triplu al apei pentru calculul diferențelor dintre celule, oferind o relație directă cu CCT-K7

T_{90} and the resistance $R_{(273.16)}$ at the triple point of water:

$$W_{(T90)} = R_{(T90)} / R_{(273.16)}$$

Any uncertainty component in the realization of the water triple point is propagated over this whole temperature range. The water triple point is realized by using commercial or self-made water triple point cells.

EUROMET.T-K7 key comparison of water triple point (WTP) cells is a regional extension of CIPM key comparison CCT-K7 [2].

The decision to initiate this comparison was taken during the 2005 meeting of EUROMET Thermometry Technical Committee (Vienna, April 2005). In the same occasion, NMi VSL was charged with organizing the comparison, with support from co-pilot institutes CEM (Spain), INRIM (Italy), LNE-INM/CNAM (France), MIRS/FE-LMK (Slovenia), SMD (Belgium) and SMU (Slovakia).

In addition to its importance for thermometry, the results of this comparison are particularly important for the international review of declared Calibration and Measurement Capabilities (CMCs) of National Metrology Institutes in the framework of the Mutual Recognition Arrangement (MRA). The latter gives users reliable quantitative information on the comparability of national metrology services and provides the technical basis for wider agreements negotiated for international trade, commerce and affairs. The results of this comparison allow to verify the related CMCs of the participants, but this aspect will here not be developed further.

This paper describes the experimental aspects of the comparison as well as the results. The full comparison report is available elsewhere [1]. The lack of precision in the definition of the kelvin has been remedied in the new, 8th edition of the SI brochure, where the kelvin definition is now accompanied by a clarification, which specifies the isotopic composition of the cell water.

Clearly the measurement at the triple point of water is crucial for thermometry as it pops up inexorably at any temperature.

2. THE COMPARISON OF THE WTP CELLS

2.1 Objectives of the comparison

The specific objectives of this comparison were to be a direct comparison of water triple point cells to quantify the differences between the cells, providing a link to CCT-K7 to the EUROMET members

membrilor EUROMET care nu au luat parte la comparația CCT-K7, precum și acela de a fi realizată o comparație între referințele naționale la temperatura PTA. Întrucât toți participanții au adoptat metodologiile descrise în documentele menționate în protocolul tehnic (majoritatea referitoare la influența compoziției izotopice și a impurităților), va fi interesantă compararea noii distribuții a referințelor naționale la cea generată de CCT-K7.

that did not take part to CCT-K7, and also to be a comparison of the national realizations of the WTP temperature. As all the participants adopted the methodologies described in the documents mentioned in the technical protocol (mostly concerning isotopic and impurity effects), it will be interesting to compare the new distribution of the national references to the one generated by CCT-K7.

2.2 Participanții, rolul lor și colectivele

2.2 Participants, roles and groups

La comparație au participat în total 24 de institute. Cu excepția laboratorului pilot (NMI VSL), participanții au fost împărțiți în șase grupe, fiecare dintre ele incluzând un co-pilot după cum urmează (co-piloții sunt prezentați cu caractere îngroșate):

A total of 24 institutes took part in the comparison. With the exception of the pilot (NMI VSL), the participants were divided in 6 groups, each one of them including one co-pilot as follows (bold characters for co-pilots):

1. CEM, MKEH, INM
2. CMI, GUM, **SMU**, VMT/PFI
3. EIM, **INRIM**, MIKES, PTB
4. DTI, JV, **LNE-INM/CNAM**, VNIIM
5. DZM-LPM, **MIRS/FE-LMK**, UME, ZMDM
6. BEV, IPQ, NML, **SMD**

1. CEM, MKEH, INM
2. CMI, GUM, **SMU**, VMT/PFI
3. EIM, **INRIM**, MIKES, PTB
4. DTI, JV, **LNE-INM/CNAM**, VNIIM
5. DZM-LPM, **MIRS/FE-LMK**, UME, ZMDM
6. BEV, IPQ, NML, **SMD**

În formarea grupurilor s-a impus doar o singură restricție: fiecare dintre ele să aibă inclus cel puțin un participant la CCT-K7.

Only one technically-based constraint was imposed on the group composition: to have at least one CCT-K7 participant within each group.

Schema de organizare a comparației este ilustrată în figura 1.

The scheme of the organization of the comparison is presented in Figure 1.

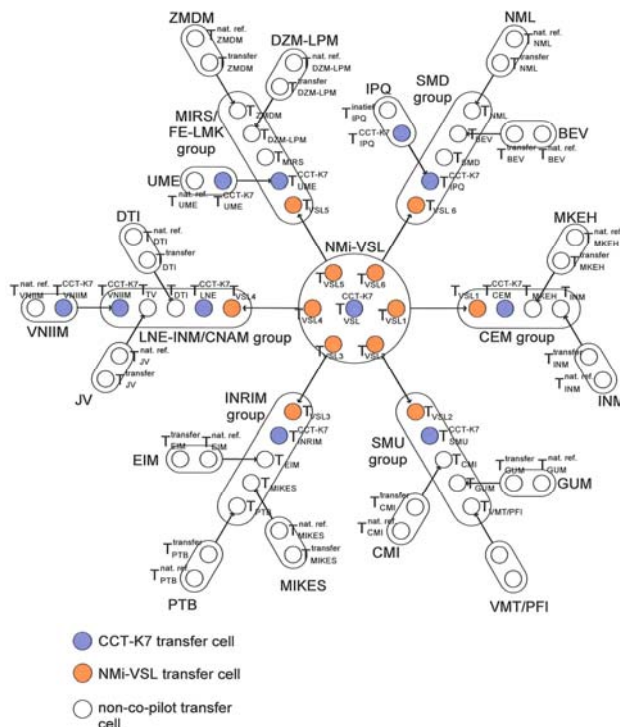


Fig. 1. Schema de organizare a comparației.
Fig. 1. Scheme of the organization of the comparison.

T_i (transfer cell) – T_i (national reference)
 u(T_i (transfer cell) – T_i (national reference))

Fiecare laborator participant a selectat o celulă de transfer pentru comparație. Laboratoarele care nu au participat la CCT-K7 (cu excepția PTB) au adoptat ca celulă de transfer pentru această comparație aceeași celulă pe care au utilizat-o ca celulă de transfer în cadrul CCT-K7.

Protocolul a cerut ca celulele de transfer să fie atent selectate de către laboratorul în a cărei dotare se află, acest lucru făcându-se pe baza unor criterii de selecție, și a permis laboratoarelor co-pilot rezervarea dreptului de a respinge celulele de transfer care nu îndeplinesc criteriile de selecție. Mai exact: la suprafața apei să nu plutească nici o impuritate vizibilă, la o ușoară răsturnare a celei să se producă un "clic" sonor, dimensiunea permisă a bulelor de aer pentru o celulă acceptabilă depinde de tipul celei și să nu arate nici un fel de comportare anormală.

Protocolul a cerut participanților un buget de incertitudine detaliat, care să includă atât incertitudinea referinței naționale reprezentând punctul triplu al apei (incertitudinea realizată) cât și incertitudinea de etalonare a celei de transfer. Odată ce referința națională reprezintă 273,16 K (în unele cazuri după corectarea pentru concentrația cunoscută de impurități și compoziția chimică), incertitudinea finală este aceea pentru diferența de temperatură dintre celula de transfer și 273,16 K sau, ceea ce este același lucru, aceea a temperaturii absolute a celei de transfer.

Fiecare participant i a determinat valoarea diferenței de temperatură dintre celula sa de transfer și referința sa națională, și incertitudinea standard compusă corespunzătoare.

Se presupune că referința națională reprezintă punctul triplu al apei, în ce privește incertitudinea de realizare corelată care include influența impurităților și a izotopilor. Prin referința națională înțelegem referința națională utilizată în măsurările efectuate în comparația prezentată.

Diferențele de temperatură dintre referințele naționale și celula de referință a NMi-VSL

Putem acum combina rezultatele măsurărilor efectuate la laboratorul pilot, la laboratoarele co-pilot și la laboratoarele ne-co-pilot pentru a afla diferența de temperatură a fiecărei referințe naționale față de celula de referință a NMi-VSL (VSL-094) și incertitudinea ei corespunzătoare.

Pentru scrierea diferenței de temperatură măsurată între două celule, sunt adăugați indici și exponenți pentru a evidenția rolul ambelor celule în comparație.

În plus, diferențele măsurate sunt incluse în paranteze și un indice este adăugat în paranteze pentru a indica rolul executantului în comparație (pilot, co-pilot, ne-co-pilot).

Each participant laboratory selected one *transfer cell* for the comparison. The laboratories that had participated to CCT-K7 (except for PTB) adopted as *transfer cell* for this comparison the same cell that they used as transfer cell in CCT-K7.

The protocol required the transfer cells to be carefully selected by the owning participant on the basis of a number of selection criteria, and allowed the co-pilot laboratories to reserve the right to reject transfer cells not meeting the selection criteria. In particular, no floating material should be visible, the cell should produce a sharp "click" if gently inverted, the allowable bubble size for an acceptable cell depends on the cell type and it should not show any known abnormal behavior.

The protocol asked the participants for a detailed uncertainty budget, which should include the uncertainty of the national reference representing the true water triple point temperature (realization uncertainty) and the uncertainty of the calibration of the transfer cell. Since the national reference represents 273,16 K (in some cases after correction for known impurity concentration and isotopic composition), the final uncertainty is that for the temperature difference between the transfer cell and 273,16 K or, which is identical, that of the absolute temperature of the transfer cell.

Each participant i determined the temperature difference between its transfer cell and its national reference, and the corresponding combined standard uncertainty, respectively:

The national reference is assumed to represent the ideal water triple point temperature, within a related realization uncertainty which includes the effects of impurities and isotopes. For national reference we mean the national reference as resulting from the measurements performed in this comparison.

Temperature differences between the national references and NMi-VSL reference cell

We can now combine the results of the measurements at the pilot's laboratory, the co-pilots laboratories and non-co-pilots laboratories to find the temperature difference of each national reference from the NMi-VSL reference cell (VSL-094) and its corresponding uncertainty.

When writing the temperature difference measured between two cells, subscripts and superscripts are added to emphasize the role of both cells in the comparison.

Moreover the measured differences are enclosed within brackets and a subscript is added to the bracket indicating the role of the performer in the comparison (pilot, co-pilot, non-co-pilot).

Astfel, spre exemplu, T_{VSLi}^{EU-K7} se referă la celula de transfer a NMi-VSL, cu numărul i din această comparație, în timp ce T_{VSL}^{CCT-K7} se referă la celula de transfer folosită de NMi-VSL în cadrul CCT-K7. Dacă este măsurată diferența de temperatură dintre acestea două de către laboratorul pilot, această diferență este notată astfel: $(T_i^{EU-K7} - T_{VSL}^{CCT-K7})_{pilot}$.

Prin combinarea măsurărilor efectuate la laboratorul pilot a măsurărilor laboratoarelor co-pilot și a măsurărilor de la laboratoarele ne-co-pilot obținem:

$$T_{ij}^{Nat Ref} - T_{VSL}^{CCT-K7} = (T_{VSLj} - T_{VSL}^{CCT-K7}) + (T_{Cell i}^{Group j} - T_{VSLj}) - (T_{Cell i}^{Group j} - T_{ij}^{Nat Ref})$$

$$j = 1,2...6 \quad i = 1, 2, 3, 4$$

Rezultatele sunt raportate în tabelul 1 și în figura 2.

Participarea INM la comparația cheie de celule de punct triplu al apei EUROMET.T-K7

Laboratorul INM a participat la comparația cheie EUROMET.T-K7 ca laborator ne-co-pilot și celula sa de transfer a fost etalonată de laboratorul CEM (Spania) față de referința națională și față de celula NMi VSL.

Pentru această comparație, echipamentul pentru realizarea măsurărilor la punctul triplu al apei a fost modernizat pentru a obține măsurări de o exactitate mai bună și operare mai eficientă.

În următoarea secțiune este descris echipamentul utilizat la INM pentru măsurări.

Pentru referința națională au fost utilizate patru celule de punctul triplu al apei: o celulă NPL – data de fabricație noiembrie 2001, o celulă ISOTECH – data de fabricație noiembrie 2005, două celule producție proprie, datele de fabricație 2002 și 2003, pentru aceste celule nefiind disponibilă compoziția izotopică.

So, for example, T_{VSLi}^{EU-K7} refers to NMi-VSL transfer cell i of this comparison, while T_{VSL}^{CCT-K7} refers to the transfer cell that NMi VSL used during CCT-K7. If the temperature difference between these two cells is measured by the pilot's laboratory, this difference is written as $(T_i^{EU-K7} - T_{VSL}^{CCT-K7})_{pilot}$.

By combining the measurements at the pilot's laboratory, the measurements at the co-pilots laboratory and the measurements at the non-co-pilots laboratories we have:

$$T_{ij}^{Nat Ref} - T_{VSL}^{CCT-K7} = (T_{VSLj} - T_{VSL}^{CCT-K7}) + (T_{Cell i}^{Group j} - T_{VSLj}) - (T_{Cell i}^{Group j} - T_{ij}^{Nat Ref})$$

$$j = 1,2...6 \quad i = 1, 2, 3, 4$$

The results are reported in Table 1 and Figure 2.

Participation of INM at the key comparison of water triple point cells EUROMET T-K7

INM Laboratory participated at EUROMET. T-K7 - Key comparison as a non-copilot laboratory and its transfer cell was calibrated by CEM laboratory (Spain) against its national reference and also against a NMi VSL cell.

The setup for measurements of the water triple point cells was modernized for this comparison to allow for more accurate measurements and more efficient operation.

Equipment used for the measurements at INM are described in the following section.

As the national reference were used four water triple point cells: one NPL cell - manufacture date november 2001, 1 ISOTECH cell - manufacture date november 2005, two self-made cells - manufacture date 2002, 2003, isotopic composition was not available for these cells.

Tabelul 1. Diferența de temperatură dintre referința națională a fiecărui laborator participant și celula de referință a NMi-VSL (VSL-094). Incertitudinea standard compusă pentru $k = 1$. [2]

Table 1. Temperature difference between the national reference of each participant laboratory and NMi-VSL reference cell (VSL-094). Combined standard uncertainty for $k=1$

Laboratory	$T(\text{nat. ref.}) - T(\text{VSL-094}) / \mu\text{K}$	Uncertainty / μK ($k = 1$)	Laboratory	$T(\text{nat. ref.}) - T(\text{VSL-094}) / \mu\text{K}$	Uncertainty / μK ($k = 1$)
INM (Ro)	-2.9	64	IPQ	29.6	80
MKEH	-77.4	69	NML	39.9	134
EIM	45.4	113	CMI	-310.2	61
MIKES	-16.6	65	GUM	-308.9	114
PTB	39.3	37	VMT	-62.4	119
DTI	-51.2	68	CEM	51.2	44
JV	-146.1	194	INRIM	1.8	29
VNIIM	63.1	52	LNE-INM/CNAM	15.9	56
DZM-LPM	9.6	50	MIRS/FE-LMK	33.0	25
UME	-85.8	77	SMD	44.4	34
ZMDM	-150.7	119	SMU	-3.9	58
BEV	-20.4	174	NMi-VSL	13.9	28

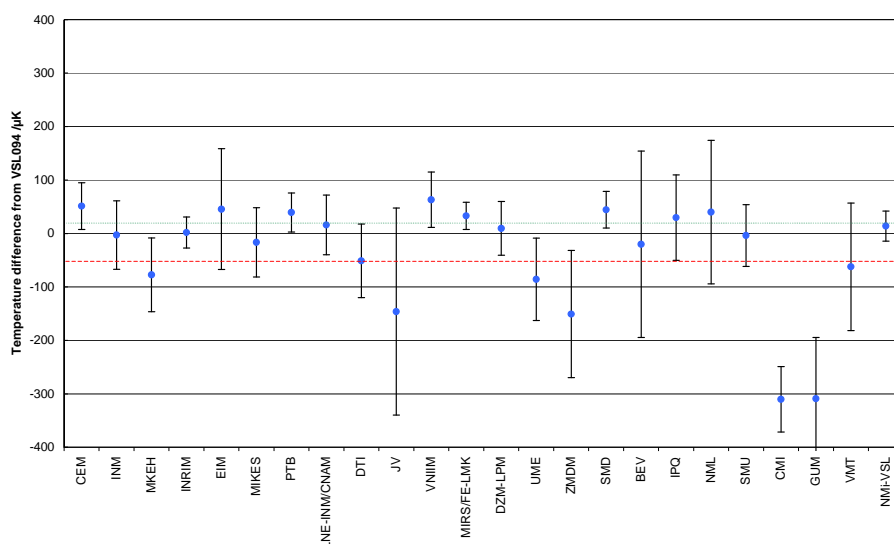


Fig. 2. Diferența de temperatură dintre referința națională a fiecărui laborator și celula de referință a NMI-VSL (VSL - 094). Incertitudinea standard compusă pentru $k = 1$. Linia roșie întreruptă reprezintă valoarea de referință a comparației cheie CCT - K7 (CCT-K7 KCRV). Linia verde punctată reprezintă cea mai bună aproximare SI pentru CCT-K7 [2].

Fig. 2. Temperature difference between the national reference of each participant laboratory and NMI-VSL reference cell (VSL-094). Combined standard uncertainty for $k=1$.

Red dashed line represents CCT-K7 KCRV. Green dotted line represents CCT-K7 best SI approximation [2].

Pentru măsurări a fost utilizată puntea termometrică de mare precizie ASL F18, cu precizia de 0,1 ppm. Pentru achiziția datelor de la puntea termometrică a fost utilizat softul Labview. Curenții de măsurare au fost 1 mA, 1,4142 mA (25 Hz), numărul și frecvența citirilor măsurărilor repetate: 10 citiri/curent, frecvența citirilor: 15 s, rezistorul de referință: Tinsley, 25 ohm, tipul termometrului: Tinsley cu lungimea senzorului de 54 mm, vasul de stocare a celulelor de punct triplu al apei: container izolat producție proprie, cu gheață pisată.

Celula de transfer a laboratorului a fost o celulă Hart Scientific tip 5901A-Q cu data de fabricație: februarie 2006. Analiza izotopică a celulei de transfer a fost cea furnizată de producător: δD_{VSMOW} 1 ‰ și $\delta^{18}O_{VSMOW}$ 0,2 ‰.

În ce privește tehnica de pregătire a manșonului de gheață, participanții au avut libertatea de a utiliza procedura utilizată în mod curent în laboratorul propriu. Laboratorul INM a utilizat metoda uscată de pregătire a manșonului, cu CO_2 solid.

Măsurările au fost efectuate conform protocolului. Astfel, au fost efectuate măsurări pentru două manșoane de gheață ale celulei de transfer, pregătite separat. Măsurările au început șapte zile după pregătirea manșonului de gheață. Cu excepția acestei proceduri, au fost urmate toate celelalte proceduri descrise în Supplementary Information for ITS 90. Pentru fiecare manșon de gheață pregătit, compararea directă cu referința națională a fost finalizată în două săptămâni (inclusiv perioada de așteptare), fiind efectuat un rând de măsurări pe zi.

For measurements was used the high precision thermometric bridge ASL F18, accuracy 0,1 ppm. For data acquisition from the thermometric bridge was used Labview soft. Measurements were made with currents: 1 mA, 1,4142 mA (25 Hz), number and sampling frequency of repeated measurements: 10 readings/current, frequency: 15 s, reference resistor: Tinsley, 25 ohm, type of thermometer: Tinsley with length of sensor, 54 mm, storage container for WTP cells: home-made insulated crushed ice container.

The transfer cell of our laboratory was a Hart Scientific type 5901A-Q with the manufacture date: february 2006. Isotopic analysis of the transfer cell was available from manufacturer: δD_{VSMOW} 1 ‰ and $\delta^{18}O_{VSMOW}$ 0,2 ‰.

Regarding the technique for the preparation of the ice mantle, the participants were left free to use the procedure normally applied in their laboratory. INM laboratory used the dry preparation method with solid CO_2 .

The measurements were made according to the protocol. Thus, they were performed on two separately prepared ice mantles of the transfer cell. The measurements started seven days after the preparation of the ice mantle. Excepting this procedure, all the other procedures described in Supplementary Information for ITS 90 were followed. For each prepared ice mantle, the direct comparison to the national reference was finalized within two weeks (including the waiting period) with typically one measurement per day.

Componentele incertitudinii referitoare la compararea unei perechi de celule au fost separate de componentele referitoare la referința națională, permițând astfel flexibilitatea necesară analizării rezultatelor.

În tabelul 2 este prezentat bugetul de incertitudine trimis de BRML – INM.

The uncertainty components related to the comparison of a pair of cells were separated from the components related to the national reference, thus allowing the necessary flexibility in the analysis of the results.

The uncertainty budget submitted by BRML - INM is the one reported in Table 2.

Table 2. Bugetul de incertitudine transmis de BRML - INM

Table 2. Uncertainty budget submitted by BRML – INM

Origin	Contribution ($k=1$) / μK
<i>National reference (Uncertainties related only to properties of the reference cell)</i>	
Chemical impurities	50
Isotopic variation	
Residual gas pressure in cell	neglectable
Neglectable Reproducibility	10
<i>Comparison of transfer cell to national reference (Uncertainties related to the comparison of the two cells)</i>	
Repeatability for a single ice mantle (incl. bridge noise)	8
Reproducibility for different ice mantles	12
Reproducibility for different types of SPRTs	5
Hydrostatic head of transfer cell	3
Hydrostatic head of reference cell	3
SPRT self-heating in the transfer cell and reference cell	10
Perturbing heat exchanges	20
Others	
<i>Total uncertainty</i>	58

Reproductibilitatea

Estimarea reproducției referinței de temperatură datorată schimbărilor următoarelor mărimi de influență: mărimea cristalelor, îmbătrânirea manșonului, diferite manșoane, manipularea celulelor înainte de pregătirea manșonului.

Repetabilitatea pentru un singur manșon de gheață (inclusiv zgomotul punții)

Prin repetabilitatea pentru un singur manșon de gheață se înțelege abaterea standard experimentală a diferențelor de temperatură obținute zilnic între celula de transfer și în cele referință națională, împărțită la radical din numărul de rezultate obținute zilnic (aici fiind în special 10). Această componentă ia, de asemenea, în considerare stabilitatea rezistorului de referință (influența schimbării temperaturii asupra acestuia).

Reproductibilitatea pentru diferite manșoane de gheață

Reproductibilitatea pentru diferite manșoane de gheață reprezintă variabilitatea suplimentară introdusă la măsurarea cu diferite manșoane a celulei de transfer (probabil laboratoarele folosesc aceleași manșon de gheață pentru celula de referință în timpul măsurării).

Reproducibility

Estimate of the reproducibility of the temperature reference due to changes in the following quantities: crystal size, the age of the mantles, different mantles, the handling of the cells before preparation of the mantle.

Repeatability for a single ice mantle (including bridge noise).

The repeatability for a single ice mantle is understood as the experimental standard deviation of the daily obtained temperature differences between the transfer cell and the national reference, divided by the square root of the number of daily results (here typically 10). This component takes also in account the stability of reference resistor (temperature effect).

Reproducibility for different ice mantles

The reproducibility for different ice mantles represents the additional variability introduced by measuring on several different ice mantles on transfer cell (probably the laboratory uses the same ice mantle of the reference cell during the time of measurements).

Reproductibilitatea pentru diferite tipuri de termorezistențe din platină etalon (TRPE)

E posibil ca diferențele de temperatură observate dintre celula de transfer și cele de referință să depindă și de TRPE-ul utilizat. Această componentă ia în considerare un posibil defect al izolației interne a TRPE.

Autoîncălzirea TRPE în celula de transfer și în cea de referință

Aceste componente ale incertitudinii pot fi foarte mult corelate. Tuturor valorilor obținute din măsurări le-a fost aplicată corecția datorată autoîncălzirii. Dacă valorile rezistenței termice au același ordin de mărime în toate celule, cea de transfer și cele de referință, diferența dintre valorile corecțiilor pentru autoîncălzire este una foarte mică. În plus, componentele incertitudinii asociate corecțiilor de autoîncălzire din celulele de transfer și de referință sunt puternic corelate. În acest caz, incertitudinea asociată corecțiilor cu autoîncălzirea contribuie doar la incertitudinea de tip A, a comparării celulelor.

Schimburile de căldură perturbante

Pot fi determinate prin două metode:

- prin compararea abaterilor de la presiunea hidrostatică obținută atât în celula de transfer cât și în cele de referință (prin schimbarea adâncimii de imersie pe întreaga lungimea senzorului ≈ 5 cm).

- prin modificarea schimburilor termice între termometru și mediul său în timpul măsurărilor efectuate atât pe celula de transfer, cât și pe cele de referință națională.

Referitor la influența impurităților chimice și a variației izotopice: laboratorul nostru nu are facilități de analizare a impurităților din apă și a compoziției izotopice, astfel încât efectele impurităților și ale izotopilor au fost estimate la $50 \mu\text{K}$ prin compararea rezultatelor celulei de transfer cu alte celule de transfer obținute de la producători cu reputație ce folosesc apă oceanică, și, de asemenea ținând cont de informațiile din certificatul producătorului celulei de transfer.

Rezultatele INM la punctul triplu al apei sunt următoarele: gradul de echivalență al INM relativ la valoarea de referință a comparației cheie la punctul triplu al apei este de $-2,9 \mu\text{K}$, cu o incertitudine extinsă asociată de $130 \mu\text{K}$ (pentru $k=2$). Rezultatul obținut în cadrul acestei comparații cheie a permis laboratorului nostru declararea unei capacități de măsurare cu o incertitudine extinsă de $150 \mu\text{K}$, mult mai bună decât cea de $500 \mu\text{K}$ declarată anterior pentru etalonarea celulelor de punctul triplu al apei.

Reproducibility for different types of SPRTs

The observed temperature differences between the transfer and the reference cells could depend on the type of SPRTs. This component takes into account possible SPRT internal insulation leakage.

SPRT self-heating in the transfer cell and reference cell.

These uncertainties could be strongly positively correlated. All the measurements are corrected for self-heating effect. If the thermal resistances have approximately the same magnitude in transfer and reference cells the difference between the self-heating corrections is very small. In addition the uncertainties on self-heating corrections in transfer and reference cells are strongly correlated. In this case the uncertainty in self-heating corrections only contributes to the Type A uncertainty of the comparison of cells.

Perturbing heat exchanges

They may be determined by two methods:

- by comparing the deviations from expected hydrostatic pressure correction obtained in transfer and reference cells (by changing immersion depth over the length of the sensor ≈ 5 cm).

- by modifying the thermal exchange between thermometer and its environment during the measurements on transfer and reference cells.

Regarding the influence of chemical impurities and isotopic variation: our laboratory has no facilities for analyzing impurities of water and isotopic composition, so effects of impurities and isotopes were estimated to $50 \mu\text{K}$ by comparing results of transfer cell with other different cells from good manufacturers that are using oceanic water, and also taking into account the data from the certificate of the manufacturer of transfer cell.

Results of INM laboratory at triple point of water are the following: the equivalence degree of INM regarding the reference value of the key comparison at triple point of water is $-2,9 \mu\text{K}$, with an associated expanded uncertainty of $130 \mu\text{K}$ (for $k=2$). The result obtained in this key comparison allowed our laboratory to declare a value for measurement capability of expanded uncertainty of $150 \mu\text{K}$, much better than the previously declared one of $500 \mu\text{K}$, for triple point of water cell calibrations.

Aceste rezultate sunt comparabile cu cele obținute de laboratoare recunoscute ca având un nivel înalt de competență și experiență tehnică.

3. CONCLUZII

Măsurările efectuate atât în prima parte cât și în partea a doua a comparației arată faptul că se poate afirma pe bună dreptate că celulele de transfer utilizate în această comparație și cadrul CCT-K7, încă reproduc echivalența stabilită în urma CCT-K7 între CEM, IPQ, LNE, NMi-VSL și SMU.

Această comparație permite determinarea variației între referințele naționale ale laboratoarelor participante. Se poate observa faptul că o mare parte a variației poate fi atribuită diferențelor de compoziție izotopică a celulelor.

BIBLIOGRAFIE

- [1] A Peruzzi, R Bosma, O Kerkhof, R Peter, M D del Campo Maldonado, M Smid, D Zvizdic, M B Nielsen, M Anagnostou, E Grudnewicz, M Nedea, P P M Steur, E Filipe, I Lobo, I Antonsen, E Renaot, T Weckstrom, J Bojkovski, E Turzó-András, M White, E Tegeler, M Dobre, J Ranostaj, A Kartal Dogan, V Augevicius, A Pokhodun and S Simic, Final Report on EUROMET.T-K7: Key comparison of water triple point cells, Metrologia, Technical Supplement, 2009.
- [2] Supplementary Information for ITS 90, BIPM, 1997.
- [3] Section 2. Technical annex for the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90) adopted by the CCT on 10 June 2005.
- [4] Andrea Peruzzi, The triple point of water and its use in thermometry, Published online November 2006 by Natuurwetenschap & Techniek, www.nwtonline.nl

Revizia științifică a articolului:

Marius NEAGU, doctor, Șef al laboratorului Temperaturi din cadrul INM, email: marius.neagu@inm.ro

Despre autor:

Mihaela NEDEA – Cercetător științific, laboratorului Temperaturi, e-mail: mihaela.nedea@inm.ro

These results are comparable with the ones obtained by other laboratories whose competence and technical experience are recognized as being ones of high level.

3. CONCLUSIONS

The measurements performed in part 1 and part 2 show that it is reasonable to assume that the CCT-K7 transfer cells used in this comparison are still reproducing the equivalence established in CCT-K7 between CEM, IPQ, LNE, NMi-VSL and SMU.

This work allows one to determine the variation within a large number of water triple point cells of different origin as well as the variation between the national references of the participating laboratories. A large portion of the observed variation could be attributed to differences in the isotopic composition of the cell water.

REFERENCES

- [1] A Peruzzi, R Bosma, O Kerkhof, R Peter, M D del Campo Maldonado, M Smid, D Zvizdic, M B Nielsen, M Anagnostou, E Grudnewicz, M Nedea, P P M Steur, E Filipe, I Lobo, I Antonsen, E Renaot, T Weckstrom, J Bojkovski, E Turzó-András, M White, E Tegeler, M Dobre, J Ranostaj, A Kartal Dogan, V Augevicius, A Pokhodun and S Simic, Final Report on EUROMET.T-K7: Key comparison of water triple point cells, Metrologia, Technical Supplement, 2009.
- [2] Supplementary Information for ITS 90, BIPM, 1997.
- [3] Section 2. Technical annex for the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90) adopted by the CCT on 10 June 2005.
- [4] Andrea Peruzzi, The triple point of water and its use in thermometry, Published online November 2006 by Natuurwetenschap & Techniek, www.nwtonline.nl

Scientific revue:

Marius NEAGU, doctor, head of Temperature Laboratory from INM, email: marius.neagu@inm.ro

About the author:

Mihaela NEDEA – Scientific researcher, Temperature laboratory, INM, email: mihaela.nedea@inm.ro
