

DEZVOLTAREA CAPABILITĂȚII DE MĂSURARE ÎN DOMENIUL CALORIMETRIE

DEVELOPMENT OF THE MEASUREMENT CAPABILITY IN CALORIMETRY

Dumitru Marius NEAGU, Mircea SCOCIOREANU

INSTITUTUL NATIONAL DE METROLOGIE
NATIONAL INSTITUTE OF METROLOGY

Rezumat: *Institutul Național de Metrologie (INM) asigură uniformitatea și exactitatea măsurărilor în domeniul calorimetriei de ardere prin utilizarea etaloanelor de referință la etalonarea ansamblurilor și a sistemelor calorimetrice de măsurare a puterii calorifice a combustibililor solizi, lichizi și gazoși. INM realizează și certifică materiale de referință în stare gazoasă începând cu anul 1990, dar în legătură cu cele în stare solidă și lichidă a avut preocupări numai în ceea ce privește elaborarea de acte normative și experimentarea unor metodologii de lucru, astfel că etalonarea sistemelor calorimetrice cu bombă se face cu materiale de referință certificate (MRC) importate. Pe plan internațional, etaloanele de referință în domeniul Calorimetriei sunt materiale de referință certificate, de regulă, de către institute naționale de metrologie. În acest cadru, în vederea asigurării efectuării unor procese de măsurare de înaltă exactitate în economie, a extinderii capacității de măsurare și a asigurării trasabilității în domeniu, s-a înscris preocuparea INM de dezvoltare și caracterizare metrologică a metodelor și a etaloanelor de referință în domeniul Calorimetriei de ardere. Lucrările prezintă interes pentru numeroase categorii de activități în care se efectuează permanent măsurări din motive tehnice și economico-financiare, care trebuie susținute prin asigurarea corectitudinii lor și obținerea informațiilor de măsurare în timp real. Sunt prezentate etapele pe care laboratorul Calorimetrie al INM le-a parcurs în vederea dezvoltării, realizării și caracterizării metrologice a etalonului de referință în stare solidă în domeniul calorimetriei de ardere în bombă, reglementările tehnice corespunzătoare ce au fost elaborate, precum și rezultatele cele mai importante obținute în fiecare etapă.*

Cuvinte cheie: *calorimetrie de ardere, sistem calorimetric, bombă calorimetrică, putere calorifică, factor calorimetric (capacitate calorică efectivă a calorimetrului), acid benzoic.*

Abstract: *National Institute of Metrology (NIM) ensure uniformity and accuracy of measurements in the combustion calorimetry using reference standards to calibrate calorimetric assemblies and systems for measuring the calorific value of solid, liquid and gaseous fuels. NIM performed and certified reference materials in gaseous state since 1990, but now the solid and liquid state only had concerns regarding the development of regulations and testing methodologies, so calibration of the bomb calorimeter systems is made with certified reference materials (CRMs) imported. Internationally, reference standards in calorimetry are reference materials, usually certified by the national metrology institutes. In this framework, to ensure processes perform high accuracy measurement in economics, extending the measurement capability and to ensure traceability in the field, he enrolled concern NIM development and metrological characterization methods and reference standards in the field of combustion calorimetry. The works presents interest to many types of activities in which measurements are made continuously for technical, economical and financial reasons, which must be supported by ensuring the fairness and getting a real-time measurement information. The steps made by the NIM for the development of the calorimetry laboratory, the realization and metrological characterization of standard reference in the solid state in bomb combustion calorimetry, the appropriate technical regulations which have been developed and the most important results obtained in each stage are also presented in this paper.*

Keywords: *combustion calorimetry, calorimetric system, calorimetric bomb, calorific value, calorimetric factor (effective heat capacity of the calorimeter), benzoic acid.*

1. INTRODUCERE

Puterea calorifică reprezintă cel mai important parametru de evaluare calitativă a materialelor combustibile, fiind o măsură a căldurii dezvoltate prin arderea lor. Măsurarea puterii calorifice a combustibililor solizi și lichizi se efectuează cu ansambluri și sisteme calorimetrice cu bombă de diferite tipuri, care trebuie etalonate periodic înaintea utilizării, în vederea determinării factorului calorimetric (capacitatea calorică efectivă a calorimetrului). Aceste operații, executate atât în laboratorul Calorimetrie al INM, cât și în alte laboratoare acreditate, fac necesară utilizarea materialelor de referință certificate (MRC) pentru putere calorifică în stare solidă (exemplu: acid benzoic), care sunt etaloane de referință în domeniul Calorimetriei de ardere în bombă.

Lucrările prezintă interes pentru numeroase domenii de activitate: producția de combustibili solizi și lichizi, utilizarea acestora prin ardere în scopuri energetice (producția de energie electrică și termică, producția de ciment, siderurgie, metalurgie), protecția mediului sau caracterizarea energetică a unor produse (în petrochimie, chimie alimentară, sănătate, biologie, învățământ, cercetare, etc.), domenii în care această categorie de măsurări are implicații deosebite legate de comercializarea unor purtători de energie, sau în care se efectuează permanent măsurări din motive economico-financiare sau legate de controlul rezultatelor arderii lor, măsurări care trebuie susținute prin asigurarea corectitudinii lor și obținerea informațiilor de măsurare în timp real.

Combustibilii solizi sunt corpuri complexe în compoziția cărora se disting o parte combustibilă, o parte necombustibilă și apă sub diferite forme. Procesul lor de ardere este considerat ca fiind o reacție chimică de oxidare, însoțită de un efect termic care provine din căldura de transformare a reactanților, efect care, în cazul arderii izoterm-izocore din calorimetrul cu bombă diferă de cel ce însoțește reacțiile chimice desfășurate natural, în condiții izobare. Totodată, efectul termic al arderii unui combustibil complex nu este o rezultantă a unor componente strict aditive, trebuind să fie considerate și efectele termice ale reacțiilor de disociere, care sunt reacții endotermice. În consecință, rezultă că, în cazul combustibililor solizi, nu se poate utiliza cu exactitate corespunzătoare proprietatea de aditivitate în vederea determinării puterii calorifice pe baza unor relații empirice, în funcție de conținutul procentual gravimetric de elemente componente,

1. INTRODUCTION

The calorific value represents the most important parameter for assessing the quality of combustible materials, and a measure of heat developed by burning. The measurement of the calorific value of solid and liquid systems is performed with the help of ensembles and various bomb calorimeters which must be calibrated regularly before use, in order to determine the calorimetric factor (effective heat capacity of the calorimeter). For these operations, performed either in the calorimetry laboratory of the INM, or in other accredited laboratories, the use of certified reference materials (CRMs) for calorific value in solid state (e.g. benzoic acid), which are reference standards in the combustion bomb calorimetry, is required.

The works presents interest for many areas of activity: the production of solid and liquid fuel systems, the use of combustion for energy purposes (electricity and heat production, cement production, steel, metallurgy), environmental protection or energetical characterization of products (in petrochemical, food chemistry, health, biology, education, research, etc.), areas where this type of measurement has important implications relating to the sale of energy carriers, or in which measurements are made for permanent financial or economic reasons related to the control of their burning results, measurements to be supported by ensuring fairness and getting measurement information in real-time.

The solid fuels are complex bodies composed by a part of fuel, a non-combustible part and water in various forms. Their combustion process is considered to be a chemical reaction of oxidation, accompanied by a thermal effect which comes from the heat of transformation of reactants, an effect that, if burning of insulated-izocore of a bomb calorimeter differs from that which accompanies natural chemical reactions carried in isobaric conditions. Never the less, the thermal effect of a fuel complex is not a result of strictly additive components, the effects of thermal dissociation reactions which are endothermic reactions must also be considered. Consequently, for solid fuels is not possible the use of exactly corresponding additivity property in order to determine the calorific value based on empirical relationships, based on the gravimetric percentage content of components, relationships that are sometimes

relații care sunt acceptate uneori de către o parte din specialiști din motive de operativitate.

Ca urmare, valoarea efectului termic al reacției de ardere trebuie determinată prin metoda arderii izoterm-izocore în "calorimetrul cu bombă" care a fost conceput tocmai în acest scop, iar mărimea corespunzătoare acestui efect, în anumite condiții stabilite convențional, este denumită putere calorifică a combustibilului. De aici rezultă atât importanța calorimetrelor de ardere cu bombă, cât și necesitatea asigurării uniformității și exactității măsurărilor efectuate cu acestea, ceea ce conduce la o evaluare credibilă a calității combustibililor.

În vederea asigurării uniformității și exactității măsurărilor, trebuie avute în vedere următoarele:

- Respectarea întocmai a condițiilor tehnice specifice metodei de măsurare, atât la etalonarea ansamblurilor/sistemelor calorimetrice cu bombă, cât și la măsurări pe materiale combustibile.

- Respectarea, atât la etalonarea ansamblurilor și sistemelor calorimetrice cu bombă, cât și la efectuarea măsurărilor pe materiale combustibile, a condițiilor de referință la arderea în bombă calorimetrică a MRC (acid benzoic) în cursul etalonării, sau efectuarea corecțiilor corespunzătoare.

- Etalonarea periodică a ansamblurilor și sistemelor calorimetrice cu bombă și a termometrelor acestora cu o frecvență corespunzătoare frecvenței măsurărilor.

- Determinarea/verificarea caracteristicilor constructive și funcționale ale bombelor calorimetrice în vederea asigurării utilizării în condiții de siguranță, de asemenea în funcție de frecvența măsurărilor, operații care asigură, suplimentar și securitatea operatorului și a mijloacelor de măsurare.

Condițiile tehnice specifice metodei de măsurare sunt următoarele:

A - Bomba calorimetrică trebuie să aibe volumul interior de $(250...350) \text{ cm}^3$, iar părțile care vin în contact cu produsele de ardere să fie confecționate din oțel rezistent la coroziune.

B - În bombă trebuie să se pună 1 ml de apă distilată sau demineralizată, iar încărcarea cu oxigen să se facă fără înlocuirea aerului, la presiunea de $(30 \pm 3) \text{ bar}$.

C - Temperatura de referință (temperatura finală/temperatura apei din vasul sau incinta calorimetrică la sfârșitul perioadei principale) trebuie să fie $(25 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$.

D - Căldura eliberată trebuie să fie pentru:

- combustibili solizi: $(32\ 000 \pm 4\ 000) \text{ J}$;
- combustibili lichizi: $(95 \pm 10) \text{ J/cm}^3$ volum

accepted by some specialists for efficiency reasons.

As a result, the thermal effect of combustion reaction should be determined by the isothermal-izocore burning in "bomb calorimeter" method that was designed just for this purpose and the appropriate quantity of this effect, established conventionally in certain conditions, is called the calorific value of the fuel. Hence results the importance of the combustion bomb calorimeters, and the need to ensure uniformity and accuracy of measurements made with them, that leads to a reliable assessment of fuel quality.

In order to ensure uniformity and accuracy of measurements, one should consider the following:

- Compliance with the technical conditions specific to the measurement method, both for the calibration of assemblies/systems bomb calorimeter, and the measurement of combustible materials.

- Compliance with the combustion reference conditions in the calorimetric bomb system to the MRC (benzoic acid) in the calibration process, either for the calibration of calorimetric bomb assemblies, or for performing measurements on combustible materials, or making the appropriate corrections.

- Periodic calibration of calorimetric bomb assemblies and systems and their thermometers with a frequency corresponding to the measurements frequency.

- Determination/verification of the constructive and functional characteristics of the bomb calorimeter in order to ensure safe usage, also according to the frequency of measurements, works that provides the additional safety of the operator of the means of measurement.

Technical conditions specific measurement for the method are:

A - calorimetric bomb must have internal volume $(250 \dots 350) \text{ cm}^3$, and the parts which come into contact with combustion products to be made of corrosion resistant steel.

B - in bomb must be put 1 ml of distilled or demineralized water and the load with oxygen must be done without air changing, at the pressure of $(30 \pm 3) \text{ bar}$.

C - the reference temperature (final temperature/water temperature inside the calorimetric vessel or chamber, at the end of the main period), should be $(25 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$.

D - The heat released must be for:

- the solid fuel: $(32\ 000 \pm 4\ 000) \text{ J}$;
- the liquid fuels: $(95 \pm 10) \text{ J/cm}^3$ bomb

al bombei.

E - Creșterea de temperatură trebuie să fie $(3,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$.

Condițiile de referință la arderea MRC în bomba calorimetrică, la etalonare, sunt următoarele:

A - Reacția de ardere izotermă se raportează la temperatura de $25 ^\circ\text{C}$.

B - Proba de acid benzoic este arsă în bombă, la volum constant, în oxigen și la o presiune inițială absolută de 30 bari, măsurată la $25 ^\circ\text{C}$.

C - Numărul de grame de probă de acid benzoic este egal cu de trei ori volumul bombei calorimetrice în litri.

D - Numărul de grame de apă pusă în bomba calorimetrică înaintea arderii este egal cu de trei ori volumul bombei calorimetrice în litri.

În cazul în care la utilizare nu se pot respecta condițiile de referință precizate mai sus, valoarea certificată pentru energia dezvoltată prin ardere trebuie multiplicată cu următorul factor [1, 4]:

$$1 + 10^{-6} [20(P - 30) + 42(\frac{m_B}{V} - 3) + 30(\frac{m_w}{V} - 3) - 45(t - 25)]$$

unde: P este presiunea inițială absolută de oxigen la temperatura t , [bar];

m_B este masa probei de acid benzoic, [g];

m_w este masa apei puse în bombă înaintea arderii, [g];

V este volumul bombei calorimetrice, [L];

t este temperatura la care se raportează reacția, [$^\circ\text{C}$].

Proba trebuie arsă în oxigen pur (calitate min. 3.5). Conținutul de acid azotic format în procesul de ardere poate fi determinat prin titrare cu soluție apoasă de NaOH 0,1 mol/L, utilizând ca indicator metil oranș, sau roșu de metil în cazul în care soluția este fiartă pentru îndepărtarea CO_2 , procedeu prin care se obține o sensibilitate mai mare la stabilirea punctului de echivalență.

2. ETAPELE PENTRU REALIZAREA ȘI CARACTERIZAREA METROLOGICĂ A ETALONULUI DE REFERINȚĂ SECUNDAR ÎN STARE SOLIDĂ ÎN DOMENIUL CALORIMETRIEI DE ARDERE ÎN BOMBĂ ȘI PRINCIPALELE REZULTATE OBȚINUTE

Preliminar, s-a luat în lucru o cantitate de 3000 g de acid benzoic, reactiv p.a. produs de Merck [5], aflat în stare pulverulentă, care s-a pastilat în vederea certificării ca material de referință etalon secundar pentru putere calorică

volum.

E - Increasing of the temperature must be $(3,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$.

Reference conditions for the MRC burning in the calorimetric bomb during calibration, are as follows:

A - Isothermal combustion reaction is reported at $25 ^\circ\text{C}$.

B - The sample of benzoic acid is burned in a bomb at constant volume, in oxygen and at initial pressure of 30 bar absolute, measured at $25 ^\circ\text{C}$.

C - The number of grams of benzoic acid sample is equal to three times the bomb calorimeter volume in liters.

D - The number of grams of water placed in the calorimetric bomb before combustion is equal to three times the bomb calorimeter volume in liters.

If the use can not meet the above reference conditions, the amount certified for the energy developed through combustion must be multiplied by the following factor [1, 4]:

$$1 + 10^{-6} [20(P - 30) + 42(\frac{m_B}{V} - 3) + 30(\frac{m_w}{V} - 3) - 45(t - 25)]$$

where: P is the initial absolute pressure of oxygen at the temperature t , [bar];

m_B is the mass of benzoic acid sample, [g];

m_w is the mass of water placed in the bomb before combustion, [g];

V is the volume of bomb calorimeter, [L];

t is the temperature to which the reaction is reported, [$^\circ\text{C}$].

The sample must be burned in pure oxygen (3.5 quality min.). The content of nitric acid formed in the combustion process can be determined by titration with an aqueous solution of NaOH 0.1 mol/L, using as indicator methyl orange or methyl red, in that case when the solution is boiled to remove CO_2 , process in which a higher sensitivity setting equivalent point is obtain.

2. STEPS FOR THE ACHIEVEMENT AND THE CHARACTERIZATION OF THE SECONDARY REFERENCE STANDARD IN THE SOLID STATE IN THE FIELD OF THE BOMB COMBUSTION CALORIMETRY AND THE MAIN OBTAINED RESULTS

Preliminary, a quantity of 3000 g of benzoic acid, p.a. reactive steps, produced by Merck [5], in powdery state has been taken, which was pillared in order to be certified as to the secondary standard reference material for

de către INM. S-au realizat un număr de cca. 2500 pastile de 1 g/buc., ajustându-se la masa de 1,0 ... 1,1 g. În cazul în care caracteristicile sistemelor calorimetrice pentru care sunt destinate impun, masa pastilelor realizate poate fi 0,2/0,5/1,5/2 g, precântărite corespunzător. Dacă este cazul, la unele pastile se poate încorpora parțial porțiunea mediană a unui fir de sârmă de aprindere, având (ca exemplu) lungimea de cca. 10 cm, diametrul de 0,1 mm și ajustat la masa de $(0,0070 \pm 0,0001)$ g (soluție originală aplicată în cursul unor experimente anterioare).

În scopul reducerii contactului îndelungat cu mediul ambiant, pastilele realizate sunt ambalate imediat ce sunt executate. În vederea etalonării, acestea se împart în două loturi și se prelevează din fiecare lot câte 20 probe pastilate, care se utilizează la măsurări, după cum urmează: probele din lotul 1 se măsoară cu sistemul calorimetric izoperibolic, iar celelalte, reprezentând lotul 2, cu sistemul calorimetric adiabatic. Caracterizarea metrologică a acidului benzoic luat în lucru se face prin etalonare, prin metoda comparației indirecte, termochimice, cu SRM[®] 39j [4], măsurându-se puterea calorifică a pastilelor din cele două loturi, respectiv, cu cele două sisteme calorimetrice, etalonate anterior cu materialul de referință etalon primar NIST. Materialul luat în lucru este caracterizat prin valoarea medie a rezultatelor obținute la măsurările pe toate cele 40 probe și prin incertitudinea de etalonare a MR, valoarea maximă a incertitudinii de măsurare obținute cu cele două sisteme calorimetrice la cele două loturi.

Etapele de lucru în vederea realizării și caracterizării etalonului de referință secundar în stare solidă (acid benzoic) pentru putere calorifică și principalele rezultate sunt prezentate în cele ce urmează.

2.1 Elaborarea procedurii specifice privind metodele de realizare și certificare a materialelor de referință etalon secundar în stare solidă, utilizate la etalonarea ansamblurilor și sistemelor calorimetrice de ardere în bombă (PSE 4.02 - 01 - 10/rev. 2).

2.2 Elaborarea procedurii specifice privind determinarea/verificarea caracteristicilor constructive și funcționale ale bombelor calorimetrice în vederea asigurării utilizării în condiții de siguranță (PS 4.02 - 03 - 10/rev. 0).

2.3 Determinarea caracteristicilor constructive și funcționale ale bombelor calorimetrice utilizate în vederea certificării materialelor de referință în stare solidă realizate, conform PS 4.02 - 03 - 10/rev. 0. S-au utilizat,

calorific value by INM. A total of approx. 2500 tablets of 1 g/pcs., have been achieved, adjusting them to the weight of 1.0 ... 1.1 g. If the calorimetric system characteristics which are necessary for impose, the mass of the pills can be made at 0.2 / 0.5 / 1.5 / 2 g, properly pre-weighed. If necessary, at some pills can be partially incorporated a median section of the ignition wire, having (for example) the length of approx. 10 cm, f 0.1 mm in diameter, adjusted to the (0.0070 ± 0.0001) g weigh (original solution applied during some previous experiments).

In order to reduce prolonged contact with the environment, the pills are packed as soon as made. For the calibration, they are divided into two groups and from each group are taken 20 pill samples, which are used for measurements as follows: samples from the group 1 are measured using the izoperibolic calorimetric system, and the others, representing the second group, are measured using the adiabatic calorimeter system. The metrological characterization of the benzoic acid taken into work is done by the indirect, thermochemical comparison method, with SRM[®] 39j [4], measuring the calorific value of pills from the two groups, respectively, with the two calorimeter systems, previously calibrated with the NIST primary standard reference material. The material to work with is characterized by the average results obtained from measurements on all 40 samples and the calibration uncertainty of MR, the maximum measurement uncertainty obtained with the two calorimeter systems in the two groups.

The workflow for the realization and characterization of the secondary reference standard in solid state (benzoic acid) for calorific value and the main results are presented below.

2.1 The development of a specific procedure regarding the methods of implementation and certification of standard reference materials in solid state used for the calibration of the combustion bomb calorimeters (PSE 4.02 - 01 - 10/rev. 2).

2.2 The development of a specific procedure for determining/verifying the structural and functional characteristics of the calorimeter bombs in order to ensure safe usage (PS 4.02 - 03 - 10/rev. 0).

2.3 The determination of the structural and functional characteristics of the calorimeter bombs used to certify the achieved reference materials in solid state, according to the procedure PS 4.02 - 03 - 10/rev. 0. A

conform cu procedura PSE 4.02 - 01 - 10/rev. 2, o bombă calorimetrică tip 1108 cu autoetanșare, subansamblu al sistemului calorimetric tip 1261, izoperibolic și o bombă calorimetrică tip C 5012 cu autoetanșare, subansamblu al sistemului calorimetric tip C 5000, adiabatic. Rezultatele obținute au confirmat îndeplinirea cerințelor și siguranța în funcționare.

2.4 Etalonarea sistemelor calorimetrice de ardere în bombă, utilizate în vederea certificării materialelor de referință în stare solidă realizate și evaluarea incertitudinii de măsurare la determinarea factorilor calorimetrici. S-au etalonat, în conformitate cu procedura PSE 4.02 - 01 - 10/rev. 2, un sistem calorimetric tip 1261 izoperibolic și un sistem calorimetric tip C 5000 adiabatic, utilizându-se acid benzoic etalon primar pentru calorimetrie, SRM[®] 39j, furnizat de NIST [4]. Celelalte echipamente utilizate sunt: balanță electronică, Germania, max. 220 g, valoarea diviziunii 0,1 mg, incertitudinea de etalonare 0,2 mg; balanță electronică, Elveția, max. 12100 g, valoarea diviziunii 0,1 g, eroarea la 6000 g: - 0,20 g; termohigrometru cu valoarea diviziunii 0,1 °C pentru temperatură și 1 % pentru umiditate relativă; pompă de presiune, presă de pastilare, regulator de presiune, biuretă automată. Metoda de etalonare a sistemelor calorimetrice descrisă în PSE 4.02 - 01 - 10/rev. 2 este în concordanță cu standardul român SR ISO 1928 [2] și cu standardul internațional ISO 1928 [3]. Echipamentele care au funcție de măsurare au trasabilitatea asigurată la etaloanele naționale corespunzătoare.

Operațiile de etalonare (determinarea factorului calorimetric/capacitatea calorică efectivă medie) a sistemului calorimetric tip 1261 izoperibolic cu bombă utilizat pentru lotul 1 au fost executate în conformitate cu specificațiile din Procedura PSE 4.02-01-10/rev. 2, care este în concordanță cu standardul român SR ISO 1928 [2] și cu standardul internațional ISO 1928 [3], iar evaluarea incertitudinii și bugetul de incertitudine sunt în concordanță cu SR GHID ISO/CEI 98-3:2010 [6] și sunt prezentate în tabelul 1.

calorimetric bomb type 1108 with self-sealing lines, a sub-type calorimetric system 1261 izoperibolic, a calorimetric bomb C 5012 with self-sealing lines, a sub-type C 5000 calorimetric system, adiabatic were used in accordance with the PSE 4.02 - 01 - 10/rev. 2. The results confirmed the fulfillment of the requirements and reliability in usage.

2.4 The calibration of the bomb combustion calorimeter systems used to certify the achieved reference materials in solid state and the evaluation of the measurement uncertainty in determining the calorimetric factors. A izoperibolic calorimetric system type 1261 and a C 5000 adiabatic calorimetric systems, using, the primary calorimetry standard benzoic acid, SRM[®] 39j provided by NIST [4], were calibrated in accordance with PSE 4.02 - 01 - 10/rev. 2. The other equipments used are: electronic balance, Germany, max. 220 g, the scale of 0,1 mg, 0,2 mg calibration uncertainty; electronic balance, Switzerland, max. 12 100 g, the scale of 0,1 g; to 6000 g error: - 0,20 g; thermo-hygrometer with the scale of 0,1 °C temperature and 1% relative humidity; pressure pump, pellet press, pressure regulator, automatic burette. The calibration method of the calorimeter systems described in PSE 4.02 - 01 - 10/rev. 2 is in accordance with the romanian standard SR ISO 1928 [2] and with the international standard ISO 1928 [3]. The equipments with the measuring function have the traceability provided to the appropriate national standards.

The calibration of the izoperibolic bomb calorimetric system type 1261 (determining of the calorimetric factor / average effective heat capacity) used for group 1, were performed in accordance with the specifications of PSE 4.02-01-10/second revision procedure, which is in accordance with the romanian standard ISO 1928 [2] and with the international standard ISO 1928 [3], and the evaluation of the uncertainty and the uncertainty budget are consistent with SR ISO/IEC Guide 98-3:2010 [6] and are presented in Table 1.

Tabelul 1 Bugetul incertitudinii de etalonare a sistemului calorimetric izoperibolic
Table 1 Uncertainty budget for the calibration of the calorimetric izoperibolic system

Mărimea/ <i>Quantity</i>	Estimația/ <i>Value</i>	Incertitudinea standard/ <i>Standard uncertainty</i>	Distribuția probabilității/ <i>Probability distribution</i>	Coefficient de sensibilitate <i>Sensitivity coefficient</i>	Contribuția la incertitudinea de etalonare/ <i>Contribution to the uncertainty of calibration</i>
X_i	x_i	$u(x_i), \%$		c_i	$u_i(y), \%$
\bar{K}	10024 J/°C	0,011	Normală/normal	1,0	0,011
$H_e^{25^\circ C}$	26454 J/g	0,006	Rectangulară/rectangular	1,0	0,006
Δt	-	0,008	Rectangulară/rectangular	1,0	0,008
m_b	-	0,005	Rectangulară/rectangular	1,0	0,005
m_a	-	0,005	Rectangulară/rectangular	1,0	0,005
m_{sarma}	-	0,001	Rectangulară/rectangular	1,0	0,001
m_{bumbac}	-	0,003	Rectangulară/rectangular	1,0	0,003
V	-	0,006	Rectangulară/rectangular	1,0	0,006
\bar{K}	10024 J/°C				0,018

Operațiile de etalonare (determinarea factorului calorimetric/capacitatea calorică efectivă medie) a sistemului calorimetric tip C 5000 adiabetic cu bomba utilizat pentru lotul 2 au fost executate în conformitate cu specificațiile din Procedura PSE 4.02-01-10/rev. 2, care este în concordanță cu standardul român SR ISO 1928 [2] și cu standardul internațional ISO 1928 [3], iar evaluarea incertitudinii și bugetul de incertitudine sunt în concordanță cu SR GHID ISO/CEI 98-3:2010 [6] și sunt prezentate în tabelul 2.

The calibration of the adiabatic bomb calorimetric system type C 5000 (determining the calorimetric factor / average effective heat capacity) used in the second group were performed in accordance with the specifications of PSE 4.02-01-10/second revision procedure, which is in accordance with the romanian standard ISO 1928 [2] and with the international standard ISO 1928 [3], and the evaluation of uncertainty and the uncertainty budget are consistent with SR ISO/IEC Guide 98-3:2010 [6] and are presented in Table 2.

Tabelul 2 Bugetul incertitudinii de etalonare a sistemului calorimetric adiabetic
Table 2 Uncertainty budget for the calibration of the calorimetric adiabetic system

Mărimea/ <i>Quantity</i>	Estimația/ <i>Value</i>	Incertitudinea standard/ <i>Standard uncertainty</i>	Distribuția probabilității/ <i>Probability distribution</i>	Coefficient de sensibilitate <i>Sensitivity coefficient</i>	Contribuția la incertitudinea de etalonare/ <i>Contribution to the uncertainty of calibration</i>
X_i	x_i	$u(x_i), \%$		c_i	$u_i(y), \%$
\bar{K}	10879 J/°C	0,008	Normală/normal	1,0	0,008
$H_e^{25^\circ C}$	26454 J/g	0,006	Rectangulară/rectangular	1,0	0,006
Δt	-	0,008	Rectangulară/rectangular	1,0	0,008
m_b	-	0,005	Rectangulară/rectangular	1,0	0,005
m_a	-	0,005	Rectangulară/rectangular	1,0	0,005
m_{bumbac}	-	0,003	Rectangulară/rectangular	1,0	0,003
V	-	0,006	Rectangulară/rectangular	1,0	0,006
\bar{K}	10879 J/°C				0,016

Pentru estimarea contribuțiilor surselor de incertitudine la etalonarea sistemelor calorimetrice, care s-au considerat independente, necorelate și cu o distribuție a probabilității rectangulară, a fost utilizat un artificiu de calcul original, și anume, evaluarea acestor contribuții ca efecte termice aparente asupra apei din vasul calorimetric, fiind consemnate în tabelul 3.

To estimate the contribution of uncertainties in the calibration of the calorimeter systems, considered independent, uncorrelated and with a rectangular probability distribution, we used an original calculation method, namely, the evaluation of these contributions as apparent thermal effects on the water in the calorimetric vessel, as reported in table 3.

Tabelul 3 Contribuțiile surselor de incertitudine la etalonarea sistemelor calorimetrice
Table 3 Uncertainty contributions of the sources in calorimeter systems calibration

Sursele de incertitudine/Sources of uncertainty	Variația aparentă a căldurii în vasul calorimetric/Apparent variation of heat in calorimetric vessel	
	%	J
Etalonarea MR, $H_e^{25^\circ C}$ / Calibration of MR, $H_e^{25^\circ C}$	± 0,011	± 3,4
Variația temperaturii apei în vasul calorimetric, Δt / Variation of the water temperature in calorimetric vessel Δt	± 0,014	± 4,2
Masa MR, m_b /MR weigh, m_b	± 0,009	± 2,6
Masa apei din vasul calorimetric, m_a / Water mass in the calorimeter vessel, m_a	± 0,008	± 2,5
Corectia de ardere datorata sarmei de aprindere, m_{sarma} / Correction due to combustion ignition wire	± 0,002	± 0,6
Corectia de ardere datorata firului de bumbac, m_{bumbac} / Correction due to combustion of cotton thread	± 0,006	± 1,8
Corectia termochimica datorata formarii acidului azotic, V / Thermochemical correction due to nitric acid formation	± 0,010	± 3,0

2.5 Măsurarea puterii calorifice superioare a celor 20 de probe de acid benzoic [5], grupate în lotul 1, cu sistemul calorimetric tip 1261, izoperibolic și a celor 20 de probe, grupate în lotul 2, cu sistemul calorimetric tip C 5000, adiabatic, în conformitate cu procedura PSE 4.02-01-10/rev. 2.

Caracterizarea metrologică a MR realizat se face prin etalonare, prin metoda comparației indirecte, termochimice, cu SRM[®] 39j [4], măsurându-se puterea calorifică a pastilelor din cele două loturi, respectiv cu cele două sisteme calorimetrice, etalonate anterior cu materialul de referință NIST. Celelalte echipamente utilizate sunt: balanță electronică, Germania, max. 220 g, valoarea diviziunii 0,1 mg, incertitudinea de etalonare 0,2 mg; balanță electronică, Elvetia, max. 12100 g, valoarea diviziunii 0,1 g, eroarea la 6000 g: - 0,20 g; termohigrometru cu valoarea diviziunii 0,1 °C pentru temperatură și 1 % pentru umiditate relativă; pompă de presiune, presă de pastilare, regulator de presiune, biureta automată. Metoda de măsurare a puterii calorifice este validă fiind în concordanță cu standardul român SR ISO 1928 [2] și cu

2.5 The measurement of the superior calorific value of the 20 samples of benzoic acid [5], distributed in group 1, with the izoperibolic calorimetric system type 1261, and of the 20 samples, distributed in group 2, with the adiabatic calorimetric system type C 5000, in accordance with PSE 4.02-01-10/second revision.

Metrological characterization of the achieved MR is made by calibration using the indirect thermochemical comparison method, with SRM[®] 39j [4], measuring the calorific value of pills from the two groups, respectively with the two calorimeter systems, previously calibrated with the NIST reference material. The other equipments used are: electronic balance, Germany, max. 220 g, the scale of 0,1 mg, 0,2 mg calibration uncertainty; electronic balance, Switzerland, max. 12 100 g, the scale of 0,1 g, to 6000 g error: - 0,20 g; thermo-hygrometer with the scale of 0,1 °C temperature and 1% relative humidity, pressure pump, pellet press, pressure regulator, automatic burette. The method for measuring the calorific value is valid according to the romanian standard ISO 1928 [2]

standardul internațional ISO 1928 [3]. Echipamentele care au funcție de măsurare au trasabilitatea asigurată la etaloanele naționale corespunzătoare. Evaluarea incertitudinilor și bugetele de incertitudine sunt în concordanță cu SR GHID ISO/CEI 98-3:2010 [6] și sunt prezentate în tabelele 4 și 5.

and with the international standard ISO 1928 [3]. The equipments with the measuring function have the traceability provided to the appropriate national standards. The evaluation of uncertainty and the uncertainty budget are consistent with SR ISO/IEC Guide 98-3:2010 [6] and are presented in Tables 4 and 5.

Table 4 Bugetul incertitudinii de măsurare a probelor cu sistemul calorimetric izoperibolic
Table 4 Uncertainty budget for samples measurement with the izoperibolic calorimeter

Marimea/ quantity	Estimatia/ value	Incertitudinea standard/stand ard uncertainty	Distributia probabilitatii/ probability distribution	Coefficient de sensibilitate sensitivity coefficient	Contributia la incertitudinea de etalonare/ contribution to the uncertainty of calibration
X_i	x_i	$u(x_i)$, %		c_i	$u_i(y)$, %
$\overline{H_c^{25^\circ C}}$	26441 J/g	0,005	Normală/normal	1,0	0,005
\overline{K}	10024 J/°C	0,018	Normală/normal	1,0	0,018
Δt	-	0,008	Rectangulară/rectangular	1,0	0,008
m_b	-	0,005	Rectangulară/rectangular	1,0	0,005
m_a	-	0,005	Rectangulară/rectangular	1,0	0,005
m_{sarma}	-	0,001	Rectangulară/rectangular	1,0	0,001
m_{bumbac}	-	0,003	Rectangulară/rectangular	1,0	0,003
V	-	0,006	Rectangulară/rectangular	1,0	0,006
$\overline{H_c^{25^\circ C}}$	26441 J/g				0,023

Table 5 Bugetul incertitudinii de masurare a probelor cu sistemul calorimetric adiabatic
Table 5 Uncertainty budget for measurement of samples with the adiabatic calorimeter

Marimea/ quantity	Estimatia/ value	Incertitudinea standard/stand ard uncertainty	Distributia probabilitatii/ probability distribution	Coefficient de sensibilitate sensitivity coefficient	Contributia la incertitudinea de etalonare/ contribution to the uncertainty of calibration
X_i	x_i	$u(x_i)$, %		c_i	$u_i(y)$, %
$\overline{H_c^{25^\circ C}}$	26466 J/g	0,004	Normala/normal	1,0	0,004
\overline{K}	10879 J/°C	0,016	Normala/normal	1,0	0,016
Δt	-	0,008	Rectangulară/rectangular	1,0	0,008
m_b	-	0,005	Rectangulară/rectangular	1,0	0,005
m_a	-	0,005	Rectangulară/rectangular	1,0	0,005
m_{bumbac}	-	0,003	Rectangulară/rectangular	1,0	0,003
V	-	0,006	Rectangulară/rectangular	1,0	0,006
$\overline{H_c^{25^\circ C}}$	26466 J/g				0,021

2.6 Rezultatele finale ale etalonării materialului de referință (acid benzoic etalon secundar) în stare solidă sunt prezentate în tabelul 6. În conformitate cu PSE 4.02 - 01 - 10/rev. 2, acidul benzoic [5] luat în lucru este caracterizat prin valoarea medie a rezultatelor obținute la măsurarea tuturor celor 40 de probe și prin incertitudinea de etalonare a MR, valoarea maximă a incertitudinilor de măsurare cu cele două sisteme calorimetrice.

2.6 The final results of the calibration reference material (secondary standard benzoic acid) in the solid state are presented in Table 6. According to the PSE 4.02 - 01 - 10/second revision, benzoic acid [5] taken into work is characterized by the mean value of the results obtained by measuring all 40 samples and by the calibration uncertainty of MR, the maximum value of the measurement uncertainty with the two calorimeter systems.

Tabelul 6 Rezultatele finale ale etalonării materialului de referință în stare solidă realizat (acid benzoic etalon secundar)

Table 6 Final results of the calibration reference material in solid state (benzoic acid secondary standard)

Parametrul/parameter	Lotul 1/group 1	Lotul 2/ group 2	Rezultate finale/ final results
Valoarea medie/Mean value	$\overline{H_c^{25^\circ C}} = 26441 \text{ J/g}$	$\overline{H_c^{25^\circ C}} = 26466 \text{ J/g}$	$\overline{H_c^{25^\circ C}} = 26454 \text{ J/g}$
Abaterea standard experimentală a mediei/ Standard deviation of the mean	$s(\overline{H_c^{25^\circ C}}) = 0,005 \%$	$s(\overline{H_c^{25^\circ C}}) = 0,004 \%$	-
Incertitudinea extinsă (k=2) Expanded uncertainty (k = 2)	U: 12 J/g (0,045 %)	U: 11 J/g (0,042 %)	U: 12 J/g (0,04 %)

Semnificația simbolurilor utilizate în tabelele 1...6:

$H_c^{25^\circ C}$ - puterea calorifică a acidului benzoic SRM® 39j [4], la 25°C, valoare certificată, [J/g];

$\overline{H_c^{25^\circ C}}$ - puterea calorifică corectată a acidului benzoic luat în lucru [5], la 25 °C, valoare medie, [J/g];

\bar{K} - capacitatea calorică efectivă medie a sistemului calorimetric (factorul calorimetric), [J/°C];

Δt - creșterea reală de temperatură a apei din vasul calorimetric, [°C];

m_b - masa de acid benzoic (MR) luat în lucru, [g];

m_a - masa apei din vasul/incinta calorimetrică, [mL];

m_{sarma} - masa sârmei de aprindere, [g];

m_{bumbac} - masa firului de bumbac, [g];

V - volumul soluției de hidroxid de sodiu folosit la titrare pentru corecția termochimică, [mL].

3. CONCLUZII

Lucrările, care au în vedere efectuarea unor măsurări exacte, reproductibile și internațional acceptate, care să asigure practici comerciale corecte, bazate pe măsurări credibile ale calității

The meaning of the symbols used in Tables 1 ... 6:

$H_c^{25^\circ C}$ - the calorific value of benzoic acid 39j ® SRM [4], at 25 °C, certified value [J / g];

$\overline{H_c^{25^\circ C}}$ - is the corrected calorific value of benzoic acid used [5], at 25 °C, the average value, [J/g];

\bar{K} - the average effective heat capacity of the calorimetric system (calorimetric factor), [J/°C];

Δt - real temperature growth of the water in the calorimetric vessel, [°C];

m_b - the mass of benzoic acid (MR) used in work, [g];

m_a - the mass of water in the calorimetric vessel/enclosure, [mL];

m_{sarma} - the mass of the ignition wire, [g];

m_{bumbac} - the mass of the cotton thread, [g];

V - the volume of sodium hydroxide solution used to titrate for thermochemical correction [mL].

3. CONCLUSIONS

The work, ment to carry out accurate, reproductible and internationally accepted measurements, to ensure fair trade practices based on reliable measurements of fuel quality,

combustibililor, extinderea capacității de măsurare și asigurarea trasabilității în domeniu, s-au înscris în preocuparea INM, susținută de BRML, de dezvoltare și caracterizare metrologică a metodelor și a etaloanelor de referință în domeniul Calorimetriei de ardere [1]. Chiar dacă obiectul lucrărilor îl constituie sursele de energie ne-reînnoibile și energia generată prin arderea combustibililor fosili, așa cum sunt combustibilii lichizi și cărbunile, care sunt, în mod evident, limitate la existența zăcămintelor respective și se investește mult în energia regenerabilă, cărbunile și combustibilii lichizi vor continua să joace un rol important ca sursa de energie, pentru a acoperi cererea până în anul 2020 și, probabil, și mai departe. Cu toate că Directiva europeană din anul 2005, cunoscută sub sintagma „20/20/20” stabilește că până în 2020, UE trebuie să-și reducă cu 20 % emisiile de noxe și să producă 20 % din totalul energiei din surse regenerabile, cu toate că statele UE trebuie să amestece treptat combustibilul tradițional utilizat în transport cu biocombustibil, astfel încât până în 2020 biodieselul să reprezinte 20 % din motorina de pe piață, este evident că 80 % din consum vor fi încă combustibilii convenționali. Prin urmare, interesul în rândul beneficiarilor pentru informația de măsurare corectă din domeniul calorimetriei de ardere, puterea calorifică, estimator al calității combustibililor, precum și al calității proceselor de conversie a energiei de ardere în energie electrică și termică, va fi în continuare ridicat, iar exactitatea și trasabilitatea rezultatelor măsurărilor vor constitui baza activității acestora.

Consecințele cele mai importante ale lucrărilor prezentate sunt:

- Așa cum s-a prezentat mai înainte, există interes pentru măsurarea puterii calorifice, deci există interes și pentru materialul de referință realizat, care este folosit la etalonarea sistemelor calorimetrice.

- Realizarea acestui MRC constituie o extindere a capacității laboratorului.

- Metodele utilizate sunt valide și este asigurată trasabilitatea la etalonul primar al NIST, la alte etaloane naționale, urmând ca laboratorul să prezinte și o confirmare a capacității.

- Se asigură efectuarea unor procese de măsurare cu o exactitate comparabilă cu cea practică în alte țări și cerută de standardele internaționale, se asigură îmbunătățirea capacităților de diseminare a unităților SI și se contribuie la creșterea bazei proprii de etaloane de referință.

the expansion of the measurement capability and the assurance of the measurement traceability in the field, were enrolled in the NIM concern, supported by BRML, for the development and metrological characterization methods and reference standards in the combustion calorimetry [1]. Even if the subject of this work consists in the non-renewable energy sources and energy generated by burning fossil fuels, such as liquid fuels and coal, which are, obviously, limited in the existence of such deposits, and investments in renewable energy are made on a large scale, coal and liquid fuels will continue to play an important role as an energy source, to meet the demands until 2020 and possibly beyond that. Although, the European Directive from 2005, known under the name of "20/20/20" establishes that by 2020, EU must cut emissions by 20 % and must generate 20 % of the total amount of energy from renewable sources, although the EU states should gradually blend the traditional fuel used in transportation with biofuel, so that by the year 2020 the biodiesel should represent 20 % from the oil on the market, it is obviously that 80 % of consumption will still be represented by the conventional fuels. Therefore, the interest among the recipients for the accurate measurement information in the combustion calorimetry field, the calorific value, as estimator of the fuel quality and of the quality of the combustion energy conversion into electricity and heat processes, will still be high and the accuracy and traceability of the measurement results will form the basis of their activity.

The most important consequences of the work presented are:

- As presented before, there is an interest for the measurement of the calorific value, so there is also an interest for the achieved reference material, which is used to calibrate the calorimeter systems.

- The development of the MRC is an extension of the laboratory capability.

- The methods used are valid and the traceability to the primary NIST standard and to other national standards is provided, following that the laboratory will present a confirmation of its capability.

- It ensures the achievement of performance measurement processes with accuracy comparable to that practiced in other countries and required by the international standards, it ensures improving the dissemination capabilities of the SI and it helps to increase the base of its own reference standards.

- Asigurarea corectitudinii măsurărilor facilitează corectitudinea la stabilirea costurilor unor numeroase produse și a unor tarife de furnizare a energiei electrice și termice.

- Prin elaborarea reglementărilor armonizate cu standardele internaționale și prin urmărirea aplicării consecvente a acestora, se asigură nivelul de performanță al activităților specifice din laborator precum și corectitudinea funcționării și utilizării mijloacelor de măsurare proprii și a celor prezentate pentru etalonare.

Se poate spune că prin preocupările lor în ceea ce privește continua extindere a capacității de măsurare și a credibilității, laboratoarele INM acționează permanent astfel ca să se facă măsurabile cele ce nu sunt încă și să asigure racordarea rezultatelor la referințe SI, ceea ce reprezintă tocmai misiunea lor.

BIBLIOGRAFIE

[1] *** "Lucrări de întreținere a etaloanelor de referință în domeniul calorimetriei de ardere", BRML-INM/2010.

[2] SR ISO 1928:1995- "Combustibili minerali solizi. Determinarea puterii calorifice superioare prin metoda bombei calorimetrice și calculul puterii calorifice inferioare". (este identic cu ISO 1928:1976).

[3] ISO 1928:1995- "Combustibili minerali solizi. Determinarea puterii calorifice superioare prin metoda bombei calorimetrice și calculul puterii calorifice inferioare".

[4] *** Certificat de analiză, SRM[®] 39j/NIST, acid benzoic etalon primar pentru calorimetrie.

[5] *** Certificat de analiză și fișa tehnică de securitate pentru acid benzoic GR Merk, reactiv cu calitate garantată pentru analiză, Reag. Ph Eur.

[6] SR GHID ISO/CEI 98-3:2010, "Incertitudine de măsurare".

Revizia științifică:

Mirella BUZOIANU, doctor inginer, cercetător științific gradul I, director al INM e-mail: mirella.buzoianu@inm.ro

Despre autori:

Dumitru Marius NEAGU, doctor, cercetător științific III, e-mail: marius.neagu@inm.ro

Mircea SCOCIOREANU, cercetător științific II, e-mail: mscocioreanu@inm.ro

- Providing accuracy of measurement facilitates the establishment costs of many products and tariffs of electricity and heat supply.

- By developing harmonized regulations with international standards and by pursuing their consistent application, it ensures the level of performance of specific laboratory activities as well as the accurate function and usage of their own means of measurement and of those submitted for calibration.

One can tell that by their concerns regarding the continue expansion of the measurement capability and credibility, NIM laboratories permanent operates so that those which are not yet measurable to become measurable and to ensure the trace of the measurement results to SI units, which is precisely their mission.

REFERENCES

[1] *** "Maintenance work of reference standards in the field of combustion calorimetry", BRML-INM/2010

[2] ISO 1928:1995 - "Mineral fuels. Determination of gross calorific value by calorimetric bomb method and calculation of the net calorific value. " (Identical to ISO 1928:1976).

[3] ISO 1928:1995 - "Mineral fuels. Determination of gross calorific value by calorimetric bomb method and calculation of the net calorific value ".

[4]*** Certificate of Analysis, SRM[®] 39j/NIST, benzoic acid primary standard for calorimetry.

[5] *** Certificate of Analysis and Material Safety Data Sheet for GR Merk benzoic acid, guaranteed quality reactive for analysis, Reag. Ph Eur.

[6] SR ISO / IEC Guide 98-3:2010, "Measurement Uncertainty".

Scientific revue:

Mirella BUZOIANU, doctor, scientific researcher 1st degree director of INM e-mail: mirella.buzoianu@inm.ro

About the authors:

Dumitru Marius NEAGU, doctor, scientific researcher III, e-mail: marius.neagu@inm.ro

Mircea SCOCIOREANU, scientific researcher II, e-mail: mscocioreanu@inm.ro