

# REPERE ALE DEZVOLTĂRII DOMENIULUI CALORIMETRIE ÎN INM. PERSPECTIVE ȘI TENDINȚE PREVIZIBILE

## LANDMARKS IN THE DEVELOPMENT OF CALORIMETRY AT INM. PERSPECTIVES AND PREDICTABLE TRENDS

*Dumitru Marius NEAGU, Mircea SCOCIOREANU, Ionuț ROȘU, Camelia STRATULAT*

INSTITUTUL NAȚIONAL DE METROLOGIE  
NATIONAL INSTITUTE OF METROLOGY

**Rezumat:** Sunt prezentate etapele pe care laboratorul Calorimetrie al BRML-INM le-a parcurs de la înființarea sa, în anul 1979, care marchează începutul abordării coerente a activității în domeniul calorimetriei de ardere. Sunt evidențiate preocupările, activitățile desfășurate și rezultatele cele mai importante obținute în fiecare etapă a dezvoltării sale. Misiunea sa, evident împletită cu cele ale Institutului Național de Metrologie (INM) și ale Biroului Român de Metrologie Legală (BRML), a corespuns interesului unor numeroase categorii de solicitanți de a efectua permanent măsurări în acest domeniu, din motive tehnice și economico-financiare, care au fost susținute prin asigurarea corectitudinii, exactității și trasabilității lor. În strânsă legătură cu evoluția întregii societăți, și laboratorul Calorimetrie a avut perioade de creștere și descreștere din motive obiective, dar în fiecare etapă a continuat dezvoltarea, a căutat noi măsuranți de larg interes sau de mare actualitate, a acționat în sensul îmbunătățirii, dezvoltării și diseminării cunoștințelor în mediul factorilor interesați, cu care a întreținut permanent un dialog reciproc fructuos, cărora le furnizează de 35 de ani, neîncetat, informații de măsurare din domeniul calorimetriei de ardere și din domenii conexe.

**Cuvinte cheie:** căldură, calorimetrie, microcalorimetrie, calorimetru, sistem calorimetric, bombă calorimetrică, termoconductivimetru, putere calorifică, conductivitate termică, material de referință, acid benzoic.

**Abstract:** The main stages in the development of the Calorimetry laboratory of BRML-INM are depicted, since it was founded, in 1979, marking the start of the coherent approach for combustion calorimetry. The most important results obtained in each stage of its development are presented. Its mission, which was obviously linked to those of the National Institute of Metrology (INM) and of the Romanian Bureau of Legal Metrology (BRML) was closely correlated with the technical, economical and financial needs of various categories of applicants for accurate, traceable and reliable measurements in this field. Being closely linked with the development of the society, the Calorimetry laboratory had its ups and downs, but in every stage it continued to pursue its development, looking for solutions to cover the new measurands of large or specific interest and maintaining close contact, as well as permanent and fruitful dialog with the major stakeholders. Throughout its 35 years of existence, the laboratory provided knowledge transfer, contributing to the improvement and development of knowledge in combustion calorimetry and connex domains.

**Keywords:** heat, calorimetry, microcalorimetry, calorimeter, calorimetric system, calorimetric bomb, thermal conductivity meter, calorific value, thermal conductivity, reference material, benzoic acid.

## 1. INTRODUCERE

Într-o epocă bogată în concepte controversate și temeri precum: societate a cunoașterii/societate informațională, globalizare/regionalizare, economie darwinista/economie durabilă, vulnerabilități față de amenințări nucleare, ecologice sau schimbări climatice, societatea trebuie să își găsească echilibrul, să conștientizeze existența pe o unică planetă, singura furnizoare de aer, apă, combustibili și alte materiale necesare, dintre care unele nu sunt regenerabile. Pentru asigurarea evoluției societății și dezvoltarea sa sustenabilă este necesară perfecționarea și actualizarea continuă a infrastructurii calității, a fiecăreia din componentele sale, una din ele fiind metrologia. Denumirea "metrologie" înseamnă din punct de vedere etimologic "știința măsurărilor". Originea metrologiei este îndepărtată mult în trecut, dacă ținem seama de faptul că procesul de cunoaștere a lumii înconjurătoare are la bază experimentul, adică evaluarea calitativă și cantitativă, care este singurul capabil să dea răspunsuri corecte la întrebări. Dar în accepțiune modernă putem considera metrologia ca o știință datând de 215 ani, de la prima tentativă de unificare a unităților de măsură într-un sistem general [1, 2], pe care o datorăm din 1799 lui Charles-Maurice de Talleyrand-Périgord (1754 - 1838), binecunoscut ca Talleyrand, politician și diplomat francez, totodată mare european, care a contribuit la făurirea revoluției industriale.

Momentul 1799 datorat lui Talleyrand, menționat mai înainte, și anume tentativa de unificare a unităților de măsură într-un sistem general, în cadrul contribuțiilor sale la făurirea revoluției industriale, reprezintă, probabil, momentul "0" al "conștiinței măsurărilor". În decursul timpului au fost mai multe evenimente memorabile, care au marcat evoluția metrologiei din România [1, 2]. Cel mai important din anul acesta este aniversarea a 150 de ani de la promulgarea "Legii pentru adoptarea Sistemului Metric de măsuri și greutăți în România", la 15.09.1864, lege care s-a aplicat de la 01.01.1866 în baza unui Regulament aprobat la 12.06.1866. Un alt eveniment important în viața metrologiei românești îl reprezintă aniversarea a 40 de ani de existență a Institutului Național de Metrologie (INM) (1974), înființat la 16.09.1951 cu denumirea "Institutul de Metrologie".

Ca momente importante ale procesului de structurare organizatorică, funcțională și legislativă a metrologiei naționale române, care au avut contribuții în evoluția sa, mai pot fi menționate:

- 131 de ani de la aderarea României la Convenția Metrului.
- 60 de ani de la aplicarea generală a Sistemului Metric, decretată și aplicată din 26.01.1954.
- 58 de ani de la aderarea României la Organizația Internațională de Metrologie Legală

## 1. INTRODUCTION

Into an epoch rich in the controversial concepts and concerns such as society of the knowing/informational society, globalization / regionalization, Darwinian economics / sustainable economy, vulnerability to nuclear threats, ecological or climate change, the society must find its balance, to be aware the existence on a single planet, the only provider of air, water, fuel and other necessary materials, some of which are not renewable. To ensure the evolution of society and sustainable development is needed continuous perfecting and updating of quality infrastructure, of each of its components, one of which metrology. The name "metrology" etymologically means the "science of measurement". Origin metrology is removed than in the past, if we consider that the knowledge of the world around us is based on the experiment, i.e. qualitative and quantitative evaluation, which is only able to give correct answers to questions. But in the modern sense can be considered metrology as a science dating back 215 years, from the first attempt to unify the units of measurement in a general system [1, 2], which we owe from 1799 to Charles-Maurice de Talleyrand-Périgord (1754 - 1838), known as Talleyrand, French politician and diplomat, also great European, who contributed to the construction of the industrial revolution.

The event in 1799 due to Talleyrand, mentioned earlier, namely the attempt to unify the units of measurement in a overall system, in its contribution to the construction of the industrial revolution, is perhaps time "0" of "consciousness of measurements". In time there were several memorable events that have marked the evolution of metrology in Romania [1, 2]. The most important of the year is 150th anniversary of the promulgation of the "Law for the adoption of Metric System of the weights and measures in Romania" on 09.15.1864, the law which applied to 01.01.1866 under an approved Regulation 12.06 .1866. Another important event in the life of Romanian metrology is the anniversary of 40 years of existence of the National Institute of Metrology (NIM) (1974), set up at 09.16.1951 with the name "Institute of Metrology".

As important moments of the process of organizational, functional and legislative structuring of the national Romanian metrology who had contributions in his evolution, can be mentioned:

- 131 years after Romania's accession to the Meter Convention.
- 60 years of general application metric system decreed and applied from 26.01.1954.
- 58 years after Romania's accession to the International Organization of Legal Metrology

(OIML).

- 53 de ani de la adoptarea Sistemului Internațional de Unități (SI).

- 20 de ani de la adoptarea "Legii nr. 11 din 07.03.1994" de aprobare a OG nr. 20/21.08.1992 privind activitatea de metrologie.

Un eveniment remarcabil, produs în urmă cu 15 ani, în octombrie 1999, care a facilitat îndeplinirea misiunilor fundamentale ale metrologiei l-a constituit semnarea, cu prilejul celei de a 21-a Conferințe Generale de Măsură și Greutăți (CGPM), a "Acordului de Recunoaștere Mutuală (MRA) a etaloanelor naționale și a certificatelor de etalonare și buletinelor de măsurare emise de institutele naționale de metrologie" [4, 5].

În toate domeniile profesionale, există zile speciale în care se sărbătoresc sau se evidențiază prin manifestări științifice unele momente sau evenimente importante din existența lor. Astfel de momente din domeniul metrologiei, în afara evenimentelor memorabile fundamentale specificate mai sus, ar putea fi: sărbătorirea la 20 mai în fiecare an a semnării Convenției Metrului (data semnării acestui tratat diplomatic internațional a fost 20.05.1875, România aderând în anul 1883) și sărbătorirea în a doua duminică din septembrie a Zilei metrologiei [4].

Sărbătorirea și rememorarea unor astfel de momente sau evenimente marcante sunt benefice pentru limpezirea gândului îndreptat spre viitor. Nu trebuie tratat trecutul cu parcimonie. "Nu trebuie ca prezentul să fie irosit ocupându-l exclusiv cu viitorul și ignorând trecutul" – reprezintă un gând al unui important om de cultură român.

## **2. ACTIVITĂȚI DESFĂȘURATE ÎN DOMENIUL CALORIMETRIE ÎN INM**

Puterea calorifică reprezintă cel mai important parametru de evaluare calitativă a materialelor combustibile, fiind o măsură a căldurii dezvoltate prin arderea lor în anumite condiții. Măsurarea puterii calorifice a combustibililor solizi, lichizi și gazoși se efectuează cu ansambluri și sisteme calorimetrice de diferite tipuri, iar corectitudinea funcționării acestor mijloace de măsurare este asigurată prin încercare/etalonare/verificare metrologică, după caz, utilizând materiale de referință certificate (MRC), care sunt principalele etaloane de referință în domeniul Calorimetriei de ardere. Acestea pot fi în stare solidă (exemplu: acid benzoic) sau în stare gazoasă (exemplu: amestecuri  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  sau  $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) [3].

Activitățile din domeniul calorimetriei se referă la efectuarea unor măsurări exacte, reproductibile și trasabile, care să asigure practici comerciale corecte, bazate pe măsurări credibile ale calității combustibililor. Obiectul preocupărilor îl constituie preponderent sursele de energie nereînnoibile și energia generată prin arderea combustibililor fosili, așa

(OIML).

- 53 years after the adoption of the International System of Units (SI).

- 20 years after the adoption of the "Law no. 11 of 07.03.1994" of approval of Ordinance no. 20/21.08.1992 on the metrology activity.

A remarkable event, produced 15 years ago, in October 1999, which facilitated the fulfilment of the fundamental tasks of metrology was the signing of, on the occasion of the 21th General Conference of Weights and Measures (CGPM), the "Mutual Recognition Agreement (MRA) of the national standards and calibration certificates and measurement bulletins issued by national metrology institutes"[4, 5].

In all professional fields, there are special days that are celebrated or distinguished by scientific manifestations some moments or important events in their existence. Such moments in metrology besides fundamental memorable events specified above, would be: celebrating on May 20 every year signing of the Meter Convention (the date of signing this international diplomatic treaty was 20.05.1875, Romania having joined it in 1883) and the celebration on the second Sunday in September of the Day of metrology [4].

Celebration and remembrance of such remarkable moments or events are beneficial for clarifying of thought directed toward future. Past should not be treated parsimoniously. "We should not be wasted the present occupying it solely to the future and ignoring history" - is a thought of a prominent Romanian cultural personality.

## **2. ACTIVITIES IN THE FIELD CALORIMETRY IN NIM**

Calorific value is the most important parameter to assess the quality of combustible materials, is a measure of the heat developed by burning them in certain circumstances. Measurement of calorific value of solid, liquid and gaseous fuels are made with the calorimetric assemblies and systems of different types and correctness of operation of these instruments is ensured by metrological testing/calibration/verification, as appropriate, using certified reference materials (CRMs) which are the main reference standards in combustion calorimetry. They can be solid (eg. benzoic acid) or gaseous (examples:  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  or  $\text{H}_2/\text{N}_2$  mixtures) [3].

The activities in the field of calorimetry refers to performing accurate measurements, reproducible and traceable to ensure fair trade practices based on reliable measurements of quality fuels. The object of concern is mostly non-renewable energy sources and energy generated by burning fossil fuels, such as fuel gas, liquid

cum sunt gazele combustibile, combustibilii lichizi și carbunele, iar aceștia vor continua încă să joace un rol important ca sursă de energie, acoperind cererea până în anul 2020 și probabil și mai departe, considerând și prevederile Directivei europene din anul 2005, cunoscută prin sintagma „20/20/20”. Activitatea poate fi benefică nu numai pentru BRML-INM, care poate asigura trasabilitate, uniformitate și exactitate într-un domeniu care nu mai este de interes public (în prezent), dar care prin implicațiile economice și sociale poate reintra în atenția publică, iar calorimetrele de ardere pot fi reconsiderate de interes public. Aceste categorii de lucrări pot fi benefice și pentru alți factori interesați din acest domeniu al măsurărilor care vor putea primi în viitor de la BRML-INM “certitudini cu incertitudini mai mici” decât astăzi. În afară de domeniul combustibililor convenționali utilizați în scopuri energetice, calorimetria are aplicații importante și în controlul sau evaluarea produselor alimentare, vaselinelor și uleiurilor petroliere, în domeniul combustibililor pentru aviație, explozivilor și pulberilor pirotehnice, etc., și poate oferi informații de măsurare care servesc la caracterizarea unor noi purtători de energie, la eficientizarea utilizării celor vechi, la evaluarea unor consumuri specifice, la analiza calității unor produse, la controlul calității mediului, la stabilirea unor costuri de producție și a unor tarife de furnizare a energiei electrice și termice. Tot atât de importantă este și implicarea acestei categorii de măsurări în valorificarea unor materiale recuperate (deșeuri de lemn, cauciuc, materiale plastice, textile, brichetate sau măcinate, biogaz, gaz de sondă, gaz de mină, gaz de cocs, etc.), utilizate drept combustibili alternativi în diferite domenii (producerea cimentului, a altor materiale de construcție), cu consecințe benefice atât din punct de vedere economic, cât și în protecția mediului [3].

Activități programate în domeniul calorimetriei au început în 1979, în cadrul colectivului Temperaturi, iar din anul 1985 până în prezent, acestea s-au desfășurat independent, în cadrul colectivului Calorimetrie. Pe parcursul existenței sale s-au evidențiat, convențional, mai multe perioade distincte [6]:

**(a) O primă perioadă (de inițiere)**, până în anul 1986, care a avut ca scop stabilirea domeniului, a obiectivelor și a primilor pași, în care au existat preocupări în vederea proiectării și realizării unor mijloace de măsurare pentru utilizări proprii în baza unor teme de cercetare precum și a elaborării normelor tehnice de metrologie pentru etalonarea/verificarea acestora. În această perioadă, în anul 1984, colectivul Calorimetrie al INM a executat prima bombă calorimetrică românească. Acest proiect a fost dezvoltat și diversificat ulterior, în baza lui proiectându-se și executându-se primul calorimetru izoterm cu bombă, în anul 1984, (din care s-au produs ulterior, prin contracte economice, cca. 20 exemplare până în 1995) și prima instalație pentru determinarea

fuels and coal, and they still continue to play an important role as an energy source, covering the demand until the year 2020 and perhaps further, considering and the European Directive of 2005, known by the syntagm "20/20/20". The activity can be beneficial not only for BRML-INM, which can ensure traceability, uniformity and accuracy in a field which is not in the public interest (at present), but through the economic and social implications can re-enter to public attention, and combustion calorimeters can become means of measuring of public interest. These types of papers can be beneficial to other stakeholders in this field of measurements that may be granted in the future from BRML-INM "certainties with uncertainties smaller" than today. Apart from the field of conventional fuels used for energy purposes, calorimetry has important applications in controlling or evaluating food, grease and petroleum oils in the field of aviation fuels, explosives and pyrotechnic powders, etc., and can provide measurement information serving to the characterization of new energy carriers, to efficient use the old ones, to the evaluation of specific consumption, to the analysis of the quality of products, quality control environment, to the establishment of production costs and tariffs for the supply of electricity and heat. Equally important is the involvement of this group of measurements in the capitalization of recovered materials (wood, rubber, plastics, textiles, briquetted or grounded, biogas, oil gas, mine gas, coke gas, etc.) used as alternative fuels in different areas (cement, other construction materials), with beneficial consequences both in economic terms and in environmental protection [3].

Activities planned in the field of calorimetry began in 1979 in the Temperatures group, and since 1985 until now, they were developed independently in the Calorimetry group. During its existence was revealed, conventionally, several distinct stages [6]:

**(a) The first period (of initiation)** until 1986, which was aimed establishing the field, objectives and the first steps, in which there are concerns for design and construction of measuring instruments for own use under research themes and the elaboration of the metrological technical normative for them calibration/verification. During this period, in 1984, the NIM Calorimetry group executed first romanian calorimetric bomb. This project was developed and subsequently diversified in its base projecting and executing the first isothermal bomb calorimeter, in 1984 (of which were produced later under economic contracts, approx. 20 copies until 1995) and the first installation for the determination of chlorine and

clorului și sulfurului din produse petroliere, prin metoda bombei calorimetrice, în anul 1986, (din care s-au produs ulterior, prin contracte economice, cca. 35 exemplare până în anul 1997). Lucrările de încercare/etalonare/verificare metrologică au fost ne semnificative. Activitățile din această perioadă au fost prezentate în rapoartele la temele de cercetare elaborate precum și într-o comunicare la cel de-al II-lea Simpozion Național de Metrologie [6].

**(b) în a doua perioadă (de acumulare și extindere)**, până în anul 1997, au fost abordate o serie de lucrări, inclusiv prin contracte cu unități de cercetare sau de producție cu preocupări în domeniul termoenergetic, ce au avut drept scop dezvoltarea și diversificarea activității din perioada anterioară prin producerea unui număr însemnat de calorimetre, bombe calorimetrice și instalații de determinare a clorului și sulfurului (așa cum s-a arătat mai sus). În această perioadă, în anul 1987, colectivul Calorimetrie al INM a realizat un calorimetru de gaze cu circulație de apă tip Junkers și din anul 1991, pe baza lui, s-au executat în serie cca. 20 exemplare de instalații de calibrare a contoarelor de tip umed ale calorimetrelor de gaze, până în 2001 și mai multe vase de calibrare ca piese de schimb. Tot în această perioadă, în anii 1992-1995, în colaborare cu Ministerul Învățământului și prin contracte economice cu institute de învățământ superior din țară s-au omologat pentru uz didactic și s-au produs 5 calorimetre pentru măsurarea capacității calorice masice prin metoda răcirii. De asemenea au fost produse cca. 700 buc. materiale de referință în stare solidă (acid benzoic) și 79 buc. materiale de referință în stare gazoasă în recipiente sub presiune, care au fost utilizate pentru încercări pentru aprobare de model și pentru etalonarea/verificarea metrologică a calorimetrelor prezentate de beneficiari. Lucrările de încercare/etalonare/verificare metrologică au fost tot mai numeroase și au avut ca obiect mai multe modele de aparate produse de IAUC, IFIN, ICEMENERG și INM precum și pe cele deja existente în unitățile economice cu preocupări în domeniu, care au început să fie interesate de asigurarea calității măsurărilor. Activitățile din această perioadă au fost prezentate la Simpozioanele Naționale de Metrologie, la al II-lea Colocviu Național "Metode și Echipamente pentru Măsurarea, Gestiunea și Conservarea Energiei", în paginile revistei "METROLOGIE" și în cadrul mai multor teme de cercetare [6]. În cadrul unora din temele de cercetare au fost elaborate programe de achiziție și/sau de prelucrare a datelor pentru etalonarea calorimetrelor, au fost elaborate standarde și norme tehnice de metrologie [3] și au fost propuse și experimentate unele metode moderne sau noi de etalonare (metoda electrotermică de etalonare a calorimetrelor cu bombă și a calorimetrelor de gaze cu circulație de apă, metoda Șrderii izocore de măsurare a puterii calorifice a gazelor combustibile). Dintre specialiștii care au lucrat în cursul primelor două

sulfur în produsele petrolului prin metoda bombei calorimetrice, în anul 1986 (din care s-au produs ulterior, prin contracte economice, aprox. 35 copii până în anul 1997). Lucrările de încercare/etalonare/verificare metrologică au fost insignificante. Activitățile din această perioadă au fost prezentate în rapoartele la temele de cercetare dezvoltate și într-o comunicare la cel de-al II-lea Simpozion Național de Metrologie [6].

**(b) în a doua perioadă (de acumulare și extindere)**, până în anul 1997, au fost abordate o serie de lucrări, inclusiv prin contracte cu unități de cercetare sau de producție cu preocupări în domeniul termoenergetic, ce au avut drept scop dezvoltarea și diversificarea activității din perioada anterioară prin producerea unui număr însemnat de calorimetre, bombe calorimetrice și instalații de determinare a clorului și sulfurului (așa cum s-a arătat mai sus). În această perioadă, în anul 1987, grupul Calorimetrie al INM a realizat un calorimetru de gaze cu circulație de apă tip Junkers și din anul 1991, pe baza lui, s-au executat în serie cca. 20 exemplare de instalații de calibrare a contoarelor de tip umed ale calorimetrelor de gaze, până în 2001 și mai multe vase de calibrare ca piese de schimb. Tot în această perioadă, în anii 1992-1995, în colaborare cu Ministerul Învățământului și prin contracte economice cu institute de învățământ superior din țară s-au omologat pentru uz didactic și s-au produs 5 calorimetre pentru măsurarea capacității calorice masice prin metoda răcirii. De asemenea au fost produse cca. 700 buc. materiale de referință în stare solidă (acid benzoic) și 79 buc. materiale de referință în stare gazoasă în recipiente sub presiune, care au fost utilizate pentru încercări pentru aprobare de model și pentru etalonarea/verificarea metrologică a calorimetrelor prezentate de beneficiari. Lucrările de încercare/etalonare/verificare metrologică au fost tot mai numeroase și au avut ca obiect mai multe modele de aparate produse de IAUC, IFIN, ICEMENERG și INM precum și pe cele deja existente în unitățile economice cu preocupări în domeniu, care au început să fie interesate de asigurarea calității măsurărilor. Activitățile din această perioadă au fost prezentate la Simpozioanele Naționale de Metrologie, la al II-lea Colocviu Național "Metode și Echipamente pentru Măsurarea, Gestiunea și Conservarea Energiei", în paginile revistei "METROLOGIE" și în cadrul mai multor teme de cercetare [6]. În cadrul unora din temele de cercetare au fost elaborate programe de achiziție și/sau de prelucrare a datelor pentru etalonarea calorimetrelor, au fost elaborate standarde și norme tehnice de metrologie [3] și au fost propuse și experimentate unele metode moderne sau noi de etalonare (metoda electrotermică de etalonare a calorimetrelor cu bombă și a calorimetrelor de gaze cu circulație de apă, metoda Șrderii izocore de măsurare a puterii calorifice a gazelor combustibile). Dintre specialiștii care au lucrat în cursul primelor două

perioade menționăm pe Gheorghe Sârbu, Elena Calotă, Eugenia Ciocârlan, Ștefan Păun, Silvia Neagu, Valentin Scocioreanu și Gheorghe Niculescu.

**(c) A treia perioadă (de stabilizare și modernizare a aparatelor aduse la verificare)**, după 1997, când a fost început procesul de restructurare organizatorică, funcțională și legislativă a organismului național de metrologie, care a avut o influență benefică și asupra activității laboratorului Calorimetrie, până în anul 2007, când acesta a fost integrat corespunzător în infrastructura metrologică a UE, este caracterizată prin o serie de elemente care au fost anticipate încă din anii 1990-1991: orientarea activității către producerea și certificarea de materiale de referință pentru calorimetrie, către elaborarea și/sau perfecționarea unor metodologii de măsurare, verificare și etalonare și către elaborarea de acte normative, odată cu diminuarea activității de microproducție, până la extincție. Toate acestea pe fondul apariției unui mare număr de sisteme calorimetrice moderne din import pentru care au fost elaborate proceduri și norme corespunzătoare, au fost efectuate încercări pentru aprobare de model și care au înlocuit în mare măsură vechile calorimetre.

În această a treia etapă s-au desfășurat următoarele categorii de activități:

**1 - Realizarea, caracterizarea și producerea de materiale de referință pentru calorimetrie, în stare solidă (acid benzoic) și în stare gazoasă (amestecuri CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>).**

**2 - Etalonări, verificări metrologice și încercări pentru aprobare de model a diferitelor tipuri de calorimetre de ardere.** Este activitatea care în această perioadă a avut cea mai mare pondere.

**3 - Elaborarea de acte normative** (proceduri specifice, norme de metrologie legală, proceduri de încercare și verificare și instrucțiuni de lucru și documente ale sistemului de asigurare a calității) [3].

**4 - Acordarea de asistență tehnică și consultanță.**

**5 - Producerea de mijloace de măsurare de lucru.** Au fost puține solicitări pentru producerea de bombe calorimetrice și instalații de calibrare a contoarelor de gaze umede ale calorimetrelor cu circulație de apă.

**6 - Elaborarea de lucrări în cadrul unor programe de cercetare (ORIZONT 2000, CALIST, INFRAS) sau finanțate din fonduri proprii:**

> Metodă și sistem de măsurare utilizat la etalonarea calorimetrelor pentru determinarea capacității calorice masice a lichidelor. (1995).

> Realizarea și certificarea materialelor de referință pentru putere calorifică, în stare solidă. (1996).

> Instalație pentru etalonarea calorimetrelor pentru combustibili gazoși. (1996).

> Dezvoltarea, modernizarea, caracterizarea

periods, we mention Gheorghe Sârbu, Elena Calotă, Eugenia Ciocârlan, Ștefan Păun, Silvia Neagu, Valentin Scocioreanu and Gheorghe Niculescu.

**(c) The third period (the stabilisation and modernization of apparatus brought to checking)**, after 1997, when it was started organizational, functional and legislative restructuring process of the national metrology organism, which had a beneficial influence on the calorimetry lab activity, until 2007, when it was properly integrated into the EU metrological infrastructure, is well-characterized by a number of elements that were anticipated since 1990-1991: activity orientation to the production and certification of reference materials for calorimetry, to the elaboration and/or improvement of methodologies for measuring, testing and calibration, and to the development of normative documents, also to decrease the activity of small scale production, up to extinction. All these on the background emergence of a large number of imported modern calorimeter systems to which were elaborated appropriate procedures and rules, pattern approval tests were carried out for them, and who have largely replaced the old calorimeters.

In this third phase took place the following types of activities:

**1 - Realization, characterization and production of reference materials for calorimetry, in solid state (benzoic acid) and gaseous state (mixtures CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>).**

**2 - Calibration, metrological check and testing for type approval of various types of combustion calorimeters.** Is the activity in this period had the largest share.

**3 - Elaboration of normative acts** (specific procedures, norms of legal metrology, testing and verification procedures and work instructions and documents of quality assurance system) [3].

**4 - Provide technical assistance and consulting.**

**5 - Production of working measuring instruments.** Have been few requests for production of bomb calorimeter and calibration equipment of the wet gas meters of water circulation calorimeters.

**6 - Development works within research programs (ORIZONT 2000, CALIST, INFRAS) or self-funded:**

> Method and measuring system used to calibrate calorimeters to determine mass heat capacity of the liquid. (1995).

> Preparation and certification of reference materials for calorific value, in the solid state. (1996).

> Equipment for calibrating calorimeters for gaseous fuels. (1996).

> Development, modernization, metrological

metrologică și comportarea în timp a etaloanelor naționale și de referință în domeniul mărimi termice. (2000-2002).

> Elaborarea metodei pentru determinarea conductivității termice a fluidelor. (2000).

> Lucrări în cadrul programului INFRAS care au avut ca obiectiv implementarea sistemului de asigurare a calității în laborator prin elaborarea documentelor sale (manualul calității, proceduri specifice, instrucțiuni de lucru) și prin îndeplinirea cerințelor acestora (2002, 2003, 2007).

**(d) A patra perioada (de regenerare și modernizare a bazei materiale proprii)**, după 2007, care au avut în vedere aceleași coordonate strategice ca și în perioada anterioară, adaptate situației existente, când a fost începută o perioadă de restructurare internă în cadrul colectivului Calorimetrie cerută de schimbul necesar de generații și de situația generată de criza economică. În această perioadă (2007-2014), responsabilul colectivului Temperaturi, Marius Dumitru Neagu, a fost desemnat să activeze și în cadrul colectivului Calorimetrie pentru specializare (din 2007), iar din anul 2013 s-au pensionat Gheorghe Niculescu și Mircea Scocioreanu și în același timp au fost angajați pentru perioade determinate, prin detașare, în conformitate cu reglementările în vigoare, doi tineri specialiști: Camelia Stratulat și Ionuț Roșu. Începând cu anul 2007 s-au propus unele teme în cadrul proiectului BRML de întreținere a etaloanelor de referință (2007, 2009-2011, 2013). În afară de aceste teme au fost abordate lucrări în cadrul unei intercomparări COOMET (2009) și în cadrul unui proiect EMRP (2011-2012). Potrivit unei strategii previzionate pentru perioada 2008-2012, s-au efectuat câteva lucrări în alte domenii ale calorimetriei (2012). Tot în această perioadă au fost făcute investiții în vederea îmbunătățirii și extinderii posibilităților de măsurare a puterii calorifice a gazelor combustibile (2013).

În această a patra etapă evidențiem următoarele categorii de lucrări:

> **Lucrările din cadrul COOMET, care s-au desfășurat în anul 2009**, au avut ca obiectiv intercompararea Rusia/China/Ucraina/România, importantă pentru schimbul de informații și de experiență în domeniul calorimetriei de ardere [3]. Intercompararea s-a desfășurat în baza temei nr. 228/UA-a/01 COOMET "Compararea etaloanelor de energie de ardere bazate pe acid benzoic", participanții fiind Institutele de Metrologie: VNIIM (Rusia, Sankt Petersburg), NSCIM (Ucraina, Harkov), NIM (China, Beijing) și BRML-INM (România, București). Coordonatorul comparării a fost laboratorul de Calorimetrie al VNIIM (Rusia). Obiectul lucrărilor l-a constituit compararea energiei de ardere superioare (puterea calorifică superioară) a două probe de acid benzoic de înaltă puritate, în conformitate cu procedura descrisă în protocolul

characterization and the behavior over time of national and reference standards in the field of thermal quantities. (2000-2002).

> Development of a method for determining the thermal conductivity of the fluid. (2000).

> Works in INFRAS program that had as objective the implementation of quality assurance system in the laboratory by elaborating its documents (quality manual, specific procedures, work instructions) and by fulfilling their requirements (2002, 2003, 2007).

**(d) The fourth period (regeneration and modernization of its own material base)** after 2007, which took into account the same strategic coordinates as in the previous period, considering the situation existing when it was started a period of internal restructuring within the group Calorimetry required for the necessary exchange of generations and the general situation of economic crisis. During this period (2007-2014), chief group Temperatures, Marius Dumitru Neagu, was assigned to activate in the group Calorimetry too, for specialization (since 2007), in 2013 retired Gheorghe Niculescu and also Mircea Scocioreanu, and at the same time were employed for a limited periods by detachment, in accordance with regulations, two young specialists: Camelia Stratulat and Ionuț Roșu. Since 2007 there have been proposed some themes in the BRML project maintenance of reference standards (2007, 2009-2011, 2013). In addition to these themes have been approached within an inter-comparisons works COOMET (2009) and in the EMRP project (2011-2012). According to a prospective strategy for 2008-2012, some works have been conducted in other areas of calorimetry (2012). Also during this period were made investments to improve and expand the possibilities of measuring the calorific value of combustible gases (2013).

In this fourth stage identified the following categories of works:

> **Works within COOMET which were performed in 2009**, were aimed intercomparison Russia/China/Ukraine/Romania, important for the exchange of information and experience in the field of combustion calorimetry [3]. Intercomparison was held under the theme no. 228/UA-a/01 COOMET "Comparison of combustion energy standards based on benzoic acid", participants were Metrology Institutes: VNIIM (Russia, St. Petersburg), NSCIM (Ukraine, Kharkov), NIM (China, Beijing) and BRML-INM (Romania, Bucharest). Comparison coordinator was Calorimetry laboratory of VNIIM (Russia). The works object was to compare superior combustion energy (gross calorific value) of two samples of high purity benzoic acid, in accordance with the procedure described in the protocol developed by

elaborat de coordonatorul comparării. Probele de acid benzoic de înaltă puritate au fost realizate de Rusia și China și au fost distribuite tuturor participanților de coordonatorul comparării. Energiile dezvoltate prin ardere s-au măsurat cu calorimetre de referință componente ale etaloanelor naționale de referință pentru unitatea de energie de ardere din Rusia, Ucraina, China și România. Valorile energiei dezvoltate prin arderea materialului de referință au fost raportate la masele în grame cântărite în vid. Fiecare laborator, în conformitate cu protocolul, a folosit propria sa practică la măsurarea puterii calorifice a combustibililor solizi. Metodele de reproducere a unității de energie de ardere (Joule) cu calorimetrul cu bombă etalon național sunt termo-chimică, cu acid benzoic de înaltă puritate, în cazul Rusiei și României și electrică, în cazul Ucrainei și Chinei.

Participanții la intercomparare au prezentat valorile mărimilor măsurate și prelucrate iar coordonatorul intercomparării a prelucrat un al doilea set de date care cuprinde valorile de referință, incertitudinile asociate și doi parametri de evaluare a performanței, eroarea normalizată  $E_n$  pentru verificarea concordanței rezultatelor obținute de participanții la intercomparare și criteriul  $\chi^2$  de confirmare obiectivă a incertitudinilor declarate de participanți și prelucrate de ei înșiși. Rezultatele obținute în cadrul intercomparării sunt independente și necorelate. Din analiza lor coordonatorul comparării a evidențiat următoarele concluzii generale (comunicate în anul 2010):

- Rezultatele tuturor laboratoarelor participante la compararea COOMET (Rusia, Ucraina, China și România) sunt concordante ( $E_{n(i)} < 1$ );

- Laboratoarele participante la comparare au confirmat incertitudinile declarate ( $\chi^2 < \chi^2_{max}$ );

- Deoarece nu există alți participanți părți interesate, este oportună recunoașterea acestor comparații drept comparații cheie.

Pentru laboratorul Calorimetrie consecințele cele mai importante ale lucrărilor efectuate sunt:

- Metodele utilizate sunt valide și este asigurată trasabilitatea la etalonul primar al NIST;

- 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 și se contribuie la creșterea bazei proprii de etaloane de referință;

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

- Prin participarea la comparare, laboratorul a confirmat incertitudinile declarate, iar rezultatele

comparing coordinator. Samples of high purity benzoic acid were produced by the Russia and China and were distributed to all participants by the coordinator of comparison. Energies developed by burning were measured with reference calorimeters components of national reference standards for unit of combustion energy from Russia, Ukraine, China and Romania. Energy values developed by burning of reference material have been reported to the masses in grams weighed in vacuum. Each laboratory, in accordance with the protocol, used its own practice in measuring calorific value of solid fuels. Reproducing methods of the burning energy unit (Joule) with national standard bomb calorimeter are thermo-chemical, with high purity benzoic acid, in the case of Russia and Romania and electrical, in the case of Ukraine and China.

Participants in the intercomparison presented the measured and processed values and intercomparison coordinator worked a second data set that contains the reference values, uncertainty, and two performance evaluation parameters, normalized error  $E_n$  to verify the concordance of the results obtained by participants in the intercomparison and the criterion  $\chi^2$ , an objective confirmation of the uncertainties declared by participants and processed themselves. The results obtained in the intercomparison are independent and uncorrelated. From their analysis comparing coordinator highlighted the following conclusions (communicated in 2010):

- The results of all participating laboratories in COOMET comparing (Russia, Ukraine, China and Romania) are consistent ( $E_{n(i)} < 1$ );

- Participating laboratories to comparing confirmed uncertainties declared ( $\chi^2 < \chi^2_{max}$ );

- Since there is no other involving stakeholder, is appropriate to recognize these comparisons as key comparisons.

For calorimetry laboratory most important consequences of the works carried out are:

- The methods used are valid and is assured the traceability to the primary standard of NIST;

- Is ensured carrying out measurement processes with an accuracy comparable to that practiced in other countries and required by international standards, is ensure improving the dissemination capabilities of the SI units, it contributes to the increasing own base of reference standards;

- By ensuring the measurement correctness are facilitated the correctness in determining the costs of many products and tariffs for the supply of electricity and thermal energy for beneficiaries;

- By participating to comparison, uncertainties declared laboratory has confirmed, and its results



sale s-au dovedit a fi în concordanță cu cele ale celorlalți participanți.

> **Lucrări în cadrul proiectului BRML privind întreținerea etaloanelor de referință:** ca urmare a rezultatelor obținute la intercomparare, în anul 2010 a fost propusă o temă în cadrul căreia laboratorul a realizat și a caracterizat metrologic etalonul de referință în stare solidă în domeniul calorimetriei de ardere în bombă (acid benzoic etalon secundar) și a elaborat reglementările tehnice corespunzătoare [3, 4].

Consecințele cele mai importante ale lucrărilor efectuate sunt:

- Realizarea acestui etalon constituie o extindere a capacității laboratorului Calorimetrie;

- 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.

În cursul lucrărilor pentru temele din cadrul proiectelor BRML au fost dezvoltate și unele programe de aplicații informatice pentru prelucrarea datelor la etalonarea calorimetrelor și la măsurarea puterii calorifice a combustibililor solizi, lichizi și gazoși.

> **Lucrările din cadrul proiectului EMRP ENG01 s-au desfășurat în anii 2011-2012** și au avut ca obiectiv "Caracterizarea energiei gazelor. Măsurarea directă a puterii calorifice a gazelor neconvenționale" [3]. BRML-INM a participat alături de BAM, PTB (Germania), LNE (Franța), Centrul Spaniol de Metrologie (CEM) și Universitatea din Valladolid (Spania). În cadrul lucrărilor la această temă, laboratorul a etalonat/validat două sisteme calorimetrice automate tip CWD 2000 produse de Union Instrument, aflate în exploatare la CET Vest și CET Grozăvești, cu cele trei materiale de referință realizate de INM prin colaborare și a efectuat măsurări pe trei materiale de referință etalon primar realizate de BAM și trimise pentru măsurări la INM. În vederea efectuării lucrărilor au fost necesare unele modificări privitoare la circulația gazului și a aerului prin calorimetru, care au fost efectuate în colaborare cu Tecnoservice SRL, reprezentantul Union Instrument în România. Modificările au constat în alegerea corespunzătoare a diametrelor orificiilor de aer și Wobbe, potrivit valorilor măsurate ale puterii calorifice și specificităților de ardere ale materialelor de referință realizate de BAM (MR 105...107) și de INM (MR 102...104). Au fost elaborate/revizuite două proceduri specifice în care au fost adoptate, utilizate și introduse prevederi ale SR EN ISO 6976 referitoare la prepararea și certificarea materialelor de referință în stare gazoasă și unele programe în Excel pentru efectuarea calculelor. Rezultatele obținute au fost acceptabile (cu CWD 2000 utilizat

were shown to being in concordance with those of the other participants.

> **Works in the BRML project on the maintenance of reference standards:** following the results obtained in the intercomparison, in 2010 a theme was proposed in which the laboratory achieved and characterized metrologically the reference standard in solid state in the field of bomb combustion calorimetry (secondary standard benzoic acid) and the corresponding technical regulations elaborated [3, 4].

Most important consequences of the works carried out are:

- The achievement of this standard is an extension of Calorimetry laboratory capability;

- By elaborating the harmonized regulations with the international standards and by tracking their consistent application, it ensures the performance of specific activities in the laboratory and correctness of functioning and use of measurement means own and those presented for the calibration.

In the works for the themes of BRML projects have been developed some computer programs, too, for data processing applications to calibrate calorimeters and to measure the calorific value of solid, liquid and gaseous.

> **The works within the EMRP project ENG01 were conducted in 2011-2012** and had as objective "Characterization of gas energy. Direct measurements of the calorific value of non-conventional gases" [3]. BRML-INM participated together with BAM, PTB (Germany), LNE (France), Spanish Centre of Metrology (CEM) and the University of Valladolid (Spain). Within the works on this theme, the laboratory calibrated/validated two automatic calorimetric systems type CWD 2000, produced by Union Instrument, in operation in CET West and CET Grozavesti, using the three reference materials made by INM through collaboration and performed measurements on three primary standard reference materials made by BAM and sent for measurement to the NIM. In order to carry out some changes were needed regarding the gas and air circulation through the calorimeter, which were conducted in collaboration with Tecnoservice SRL, Union Instrument representative in Romania. Changes consisted in choosing proper air and Wobbe orifices diameters, according to measured values of calorific value and combustion specificities of reference materials made by BAM (MR 105 ... 107) and INM (MR 102 ... 104). Have been developed/reviewed two specific procedures in which have been adopted, used and introduced provisions of the SR EN ISO 6976 relating to the preparation and certification of reference materials in gaseous and some programs in Excel for the calculations. The results were acceptable (with

de INM și cu Foster-Cambridge și CWD 2005 utilizate de PTB). Concluziile coordonatorului proiectului, reprezentantul PTB, comunicate în anul 2013, au fost următoarele:

“Cele trei sisteme calorimetrice automate utilizate la faza a doua a proiectului s-au dovedit corespunzătoare pentru determinarea puterii calorifice a gazelor (combustibile) neconvenționale cu o incertitudine rezonabilă. Incertitudinile de măsurare ale celor trei calorimetre au fost:

- Calorimetrul Foster-Cambridge: 0,87 %;
- Calorimetrul CWD 2005 Union Instruments: 2,1 %;
- Calorimetrul CWD 2000 Union Instruments: 2,4 %.

Domeniile de măsurare ale calorimetrelor sunt limitate și nu acoperă valorile extreme pentru compozițiile posibile ale gazelor neconvenționale. Îmbunătățirea metodologiei de calibrare, de exemplu calibrarea în mai multe puncte pentru a acoperi neliniaritățile, ar putea reduce incertitudinile tuturor calorimetrelor mult sub 1 %”.

> **Lucrările de extindere a domeniului de la calorimetria de ardere la alte domenii ale calorimetriei:** conductivitate termică în 2009, 2011, 2012, 2013, capacitate calorică masică, analiza termică diferențială (DTA), termo-gravimetrie (TG) și termo-dilatometrie (TD), în 2012, tehnici de măsurare utilizate pentru evaluarea parametrilor fizici ai unor materiale și a parametrilor transformărilor termo-fizice ale unor substanțe sau compuși, care au avut ca obiectiv etalonarea acestor microcalorimetre, și, unde a fost cazul, elaborarea procedurilor de etalonare. Lucrările au răspuns cerințelor rezultate din tendințele de dezvoltare și extindere a măsurărilor termoanalitice care constituie una din provocările științelor contemporane.

> **Extinderea posibilităților de măsurare a puterii calorifice a gazelor combustibile (2013)** se referă la îmbunătățirea dotării laboratorului cu componentele sistemului portabil de măsurare a puterii calorifice a gazelor combustibile. Sistemul portabil are ca destinație utilizarea la măsurări pe gaze combustibile naturale și neconvenționale, utilizate în scopuri energetice și se are în vedere asigurarea conformității cu cerințe și reglementări române și internaționale. Acest sistem poate fi utilizat la sediul INM sau la sediul unor beneficiari/colaboratori pentru certificarea etaloanelor de referință pentru putere calorică, pentru experimentarea și validarea unor metode noi de măsurare, sau pentru efectuarea unor măsurări de referință în domeniul gazelor combustibile în metrologia legală. Principalele componente ale sistemului portabil pentru măsurarea puterii calorifice a gazelor combustibile, care constituie etaloane de referință, sunt următoarele [3]: analizor

CWD 2000 used by NIM and Foster-Cambridge and CWD 2005 used by PTB). Conclusions of project coordinator, the representative of PTB, communicated in 2013, were:

"The three automatic calorimetric systems used to phase two of the project have proved suitable for determining calorific value of non-conventional (combustible) gases with a reasonable uncertainty. Uncertainty of measurement of these three calorimeters were:

- Calorimeter Foster-Cambridge: 0.87 %.
- Calorimeter Union Instruments CWD 2005: 2.1 %.
- Calorimeter Union Instruments CWD 2000: 2.4 %.

Measuring range of calorimeters are limited and does not cover possible extreme values for non-conventional gas compositions. Improving the calibration methodology, eg calibration at several points to cover nonlinearities, could reduce the uncertainties of all calorimeters well below 1%".

> **The works for widening the scope from the combustion calorimetry to other areas of the calorimetry:** thermal conductivity in 2009, 2011, 2012, 2013, mass heat capacity, differential thermal analysis (DTA), thermo-gravimetry (TG) and thermal dilatometry (TD), in 2012, measurement techniques used to evaluate the physical parameters of materials and the thermo-physical transformation parameters of some substances or compounds, that had as objective the calibrating of these microcalorimeters, and, where was the case, the elaboration calibration procedures. The works responded requirements resulting from development and expanding trends of thermo-analytical measurements which constitute one of the challenges of contemporary sciences.

> **Expanding possibilities for measuring the calorific value of combustible gases (2013)** refers to the improvement of laboratory endowment with the components of portable system for measuring calorific value of combustible gases. The portable system is destined for use in measurement of natural and non-conventional gas fuels, used for energy purposes and aims to ensure compliance with the Romanian and international requirements and regulations. This system can be used in NIM premises or to the premises of beneficiaries/ collaborators for the certification of reference standards for calorific value, for experimentation and validation of new methods of measurement, or for carrying out of a reference measurement in the field of fuel gas in legal metrology. The main components of the portable system for measuring calorific value of combustible gases, which constitutes reference standards, are the following [3]: biogas analyzer type INCA 3011; measurement

de biogaz INCA 3011; sistem de măsurare a puterii calorifice, a indicelui Wobbe și a densității relative CWD 2005 PLUS; gaz-cromatograf SITRANS CV; sistem calorimetric izoperibolic Parr 6200; aparat pentru măsurarea punctului de rouă a hidrocarburilor AMETEK model 241 CE II; termo-higro-barometru PCE-THB 40; aparat pentru măsurarea umidității gazelor SADP miniEx.

### 3. CONCLUZII

În cadrul lucrărilor elaborate pentru temele menționate mai înainte au fost executate unele mijloace de măsurare și au fost dezvoltate o serie de soluții tehnice și metode de măsurare din care următoarele au constituit noutăți:

- Prima bombă calorimetrică românească, 1984;
- Primul calorimetru izoterm cu bombă produs în România, 1984;
- Prima instalație pentru determinarea clorului și sulfurii din produse petroliere, prin metoda bombei calorimetrice, produsă în România, 1986;
- Primul calorimetru de gaze combustibile cu circulație de apă, produs în România, 1987;
- Prima instalație românească de calibrare a contoarelor de tip umed ale calorimetrelor de gaze, 1991;
- Soluție tehnică și metodă de măsurare izocoră a puterii calorifice a gazelor combustibile, 1998;
- Soluție tehnică și metoda pentru determinarea conductivității termice a fluidelor, 2000.
- Soluție tehnică și metodă pentru etalonarea electrică a calorimetrelor cu bombă, 1999, 2002.

Câteva din soluțiile găsite și propuse au fost cu totul originale, fără a fi fost însă brevetate:

- Material de referință în stare solidă artificial, 1990;
- Acid benzoic peletizat cu sârmă de ardere încorporată, 1996;
- Soluție tehnică și metodă pentru etalonarea electrică a calorimetrelor pentru combustibili gazoși, 1998;
- Metoda efectului termic al variației factorilor de influență utilizată în vederea stabilirii contribuțiilor acestora la evaluarea incertitudinii de etalonare/măsurare în calorimetria de ardere în bombă, 1998.

Componenta esențială a fiecărui organism național de măsurare este Institutul Național de Metrologie, care trebuie în același timp să facă față unor noi cerințe și provocări, să ofere servicii, să elaboreze reglementări, dar să și impună respectarea lor [3, 7]. Ca și întregul INM, laboratorul Calorimetrie are misiuni sporite în cadrul european integrat, tendințele fiind de extindere a activității în programe noi din domeniul energiei (exemplu: compararea surselor de energie, controlul arderii combustibililor, siguranța furnizării energiei, noi

system for calorific value, Wobbe index and relative density type CWD 2005 PLUS; gas chromatograph type SITRANS CV; izoperibolic calorimetric system type Parr 6200; apparatus for measuring the hydrocarbons dew point AMETEK Model 241 CE II; thermo-hygro-barometer type PCE-THB 40; apparatus for measuring gas humidity type SADP miniEx.

### 3. CONCLUSIONS

In the works elaborated for the themes mentioned above were executed some measurement means and were developed a series of technical solutions and methods of measurement of which the following represented novelty:

- The first Romanian calorimetric bomb, 1984;
  - The first isothermal bomb calorimeter produced in Romania, 1984;
  - The first installation for the determination of chlorine and sulfur in petroleum products by the bomb calorimetric method, produced in Romania, 1986;
  - The first fuel gas calorimeter water circulation, produced in Romania, 1987;
  - The first Romanian installation for calibrating of calorimeters wet gas meters, 1991;
  - Technical solution and isochoric method of measuring calorific value of combustible gases, 1998;
  - Technical solution and method for determining the thermal conductivity of fluids, 2000.
  - Technical solution and method for electrical calibration of bomb calorimeters, 1999, 2002.
- Some of the solutions found and proposed were totally original, but without being patented:
- Reference material artificial in solid state, 1990;
  - Pelleted benzoic acid with incorporated burning wire, 1996;
  - Technical solution and method for electrical calibration of calorimeters for gaseous fuels, 1998;
  - Thermal effect method of the variation of influence factors used in order to determine their contribution to the uncertainty evaluation of the calibration/measurement in combustion bomb calorimetry, 1998.

Essential component of every national body for measuring is the national institute of metrology, which must simultaneously cope with some new requirements and challenges, provide services, to elaborate regulations, but also to impose their respecting [3, 7]. As the entire NIM, Calorimetry laboratory has the increased tasks in integrated European framework, being expansion activity trends in the new energy programs (examples: comparison of energy sources, fuel combustion control, energy supply safety, new measurement

etalioane în domeniul calorimetriei). În această perioadă, a patra, de activitate în domeniul calorimetriei, în condițiile actuale de dotare și de personal, suplimentar, este important să se valorifice componentele sistemului portabil de măsurare în vederea creșterii exactității și a încrederii la măsurarea puterii calorifice a combustibililor solizi, lichizi și gazoși și a experimentării, perfecționării și validării unor noi metode de măsurare și etalonare.

Se pot avea în vedere următoarele propuneri concrete în perspectivă:

- Înlocuirea titrării manuale cu un titrimetru sau un pH-metru la efectuarea corecției chimice pentru etalonarea sistemelor calorimetrice și elaborarea instrucțiunii de lucru;

- Înlocuirea manometrelor cu element elastic cu manometre electronice atât pentru calorimetrele de ardere în bombă, cât și pentru calorimetria de gaze combustibile;

- Experimentarea și validarea metodei izocore de măsurare a puterii calorifice a combustibililor gazoși, ca metodă alternativă la metoda directă cu calorimetrul cu circulație de aer și la metoda indirectă pe baza analizei cromatografice, ceea ce ar permite o analiză comparativă sau chiar o intercomparare. La această analiză/intercomparare ar putea fi considerat și PTB, care are un alt model de calorimetru, Calorimetrul Foster-Cambridge pe care l-a utilizat în cadrul proiectului EMRP în anii 2011-2012 (a se vedea cap. 2);

- Experimentarea și validarea metodelor electrice, absolute, pentru etalonarea calorimetrelor cu bombă și eventual a calorimetrelor de gaze combustibile, în vederea certificării materialelor de referință etalon secundar. Metoda poate fi mai avantajoasă decât în cazul utilizării MR etalon primar;

- Înscrierea persoanelor angajate în colectivul Calorimetrie la cursuri de instruire în cromatografie prin pregătire aprofundată (2014/2015);

- Pregătirea documentelor necesare în vederea propunerii a două CMC (2014-2015);

- Pregătirea mijloacelor și elaborarea documentației necesare în vederea propunerii etaloanelor naționale pentru putere calorifică masică și/sau volumică (2014-2018);

- Inițierea unui contract în vederea unei comparări inter-laboratoare pe un material de referință în stare gazoasă, lichidă sau solidă (2014-2016).

Totodată ar putea fi considerate și următoarele propuneri cu caracter general și permanent:

- Îmbunătățirea condițiilor privind spațiul, mediul ambiant și personalul angajat în vederea asigurării calității activităților specifice;

- Asigurarea instruirii profesionale, în domeniul asigurării calității și în domeniul asigurării securității muncii, a specialiștilor care lucrează în cadrul colectivului, în vederea dezvoltării

standards in the field of calorimetry). During this period, the fourth, activity in the calorimetry in the current conditions of equipment and personnel, additional, it is important to capitalize the portable measuring system components in order to increase the exactness and the trust in the measurement of calorific value of the solid, liquid and gaseous fuels and to experiment, to improve and validate new measurement and calibration methods.

It can consider the following concrete proposals in perspective:

- Replacement of manual titration with a pH meter or titrimeter to made chemical corrections for calorimeter systems calibration and the working instruction development;

- Replacement of elastic element pressure gauges with electronic gauges both for the bomb combustion calorimeters, and for fuel gas calorimetry;

- Experimentation and validation isochoric method of measuring calorific value of gaseous fuels as an alternative method to the direct method with air circulation calorimeter and to indirect method based on chromatographic analysis, that which would allow a comparative analysis or even intercomparison. In this analysis/intercomparison could be considered and PTB, which has a different model calorimeter, Foster-Cambridge calorimeter, that was used in the EMRP project in 2011-2012 (see chap. 2);

- Experimentation and validation of electrical methods, absolute, for the calibration of bomb calorimeters and eventually combustible gas calorimeters, to certify secondary standard reference materials. The method may be more advantageous than when using primary standard MR;

- Enrolling of people working for Calorimetry team in training courses in chromatography by thorough preparation (2014/2015);

- Preparing documents in order to propose two CMC (2014-2015);

- Preparing the means and elaboration the necessary documentation for the proposed national standards for mass calorific value and/or volume ratio calorific value (2014-2018);

- Initiation of a contract for an interlaboratory comparison on a reference material in gaseous, liquid or solid state (2014-2016).

At the same time could be also considered the following proposals of a general nature and permanent:

- Improving conditions regarding the space, environment and personnel employed to ensure the specific activities quality;

- Ensuring the professional training in the field of quality assurance and ensuring labor safety, for specialists who works in the collective in order to

competentelor:

- Extinderea implementării și actualizarea, în laboratorul Calorimetrie, a prevederilor sistemului de management al calității, conform cerințelor standardului EN ISO/CEI 17025.

- Includerea calorimetrelor de ardere ca mijloace de măsurare de interes public (este știut faptul că puterea calorifică a combustibililor constituie baza de calcul pentru facturarea consumului de gaz natural la populație și pentru tranzacțiile comerciale dintre furnizorii de cărbune și păcură, pe de o parte și marii utilizatori ai acestora (ex.: termocentrale, fabrici de ciment, etc.), pe de altă parte. De asemenea sunt importante țări în Europa în care combustibilii și calorimetrele se bucură de legislații speciale).

Obiectivele fundamentale ale INM, ca de altfel ale fiecărui laborator component, deci și ale celui de Calorimetrie, asigurarea corectitudinii, uniformității și trasabilității măsurărilor, asigurarea unor incertitudini tot mai mici, reprezintă de fapt tot mai multă certitudine, tot mai multă siguranță în toate dimensiunile noii societăți: socială, ambientală, culturală, economică, care pot potența evoluția pe calea dezvoltării durabile. Dezvoltarea metrologiei și a măsurărilor susțin dezvoltarea durabilă.

## BIBLIOGRAFIE

- [1] F. Iacobescu, Metrologie, vol. XLVIII, pag. 76-88, nr. 3-4, 2001.
- [2] Gh. P. Ispășoiu, Metrologie, vol. XLVIII, pag. 67-75, 111-118, nr. 3-4, 2001.
- [3] \*\*\*Teme din Programul de cercetare-dezvoltare al BRML-INM/2007, 2009, 2010, 2011, 2013: "Lucrări de întreținere a etaloanelor de referință în domeniul calorimetriei de ardere".
- [4] M. D. Neagu, M. Scocioreanu, Metrologie, vol. LVIII, nr. 2, pag. 16-25, 2012.
- [5] D. Boiciuc, Metrologie, vol. LV, pag. 11-16, nr. 1, 2008.
- [6] M. Scocioreanu, Metrologie, vol. LI, nr. 4, pag. 104-110, 2004.
- [7] F. Iacobescu, M. Buzoianu, Metrologie, LV, pag. 4-10, nr. 1, 2008.

### 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 gradul III, e-mail: marius.neagu@inm.ro

*Mircea SCOCIOREANU*, cercetător științific gradul II, e-mail: mircea.scocioreanu@inm.ro

develop competences:

- Extending the implementation and updating, in the Calorimetry laboratory, of the provisions of the quality management system according to the requirements of EN ISO/ IEC 17025.

- Inclusion combustion calorimeters as a means of measuring of public interest (is known that calorific value of fuels constitute the basis for invoicing natural gas consumption to the population also for commercial transactions between suppliers of coal and fuel oil on the one hand and their large users (eg, power plants, cement plants, etc..) on the other hand. Are also important countries in Europe in which fuels and calorimeters enjoy special legislation).

The fundamental objectives of NIM, as well as of each laboratory component, and therefore of the Calorimetry, ensuring fairness, uniformity and traceability of measurements, providing ever smaller uncertainties, is actually more and more certainty, growing confidence in all dimensions of the new society: social, environmental, cultural, economic, which can potentiate the evolution towards sustainable development. The development of metrology and of measurements sustains the durable development.

## REFERENCES

- [1] F. Iacobescu, Metrologie, vol. XLVIII, pag. 76-88, nr. 3-4, 2001.
- [2] Gh. P. Ispășoiu, Metrologie, vol. XLVIII, pag. 67-75, 111-118, nr. 3-4, 2001.
- [3] \*\*\*Themes of research and development Program of BRML-INM/2007, 2009, 2010, 2011, 2013: "Maintenance work of reference standards in the field of combustion calorimetry".
- [4] M. D. Neagu, M. Scocioreanu, Metrologie, vol. LVIII, nr. 2, pag. 16-25, 2012.
- [5] D. Boiciuc, Metrologie, vol. LV, pag. 11-16, nr. 1, 2008.
- [6] M. Scocioreanu, Metrologie, vol. LI, nr. 4, pag. 104-110, 2004.
- [7] F. Iacobescu, M. Buzoianu, Metrologie, LV, pag. 4-10, nr. 1, 2008.

### Scientific revue:

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

### About the authors:

*Dumitru Marius NEAGU*, doctor, scientific researcher 3<sup>rd</sup> degree, e-mail: marius.neagu@inm.ro

*Mircea SCOCIOREANU*, scientific researcher 2<sup>nd</sup> degree, e-mail: mircea.scocioreanu@inm.ro

*Ionut ROSU*, inginer, e-mail:  
ionut.rosu@inm.ro  
*Camelia STRATULAT*, inginer, e-mail:  
camelia.stratulat@inm.ro

*Ionuț ROȘU*, dipl. eng., e-mail:  
ionut.rosu@inm.ro  
*Camelia STRATULAT*, dipl. eng., e-mail:  
camelia.stratulat@inm.ro