

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО–ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИИ ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»**

На правах рукописи



БЕКЕТОВ Николай Александрович

**ВТОРИЧНАЯ РЕПЕРНАЯ ТОЧКА МЕЖДУНАРОДНОЙ
ТЕМПЕРАТУРНОЙ ШКАЛЫ НА ОСНОВЕ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ
ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Специальность

2.2.10 – «Метрология и метрологическое обеспечение»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель –

д.т.н. А.И. Походун

Санкт–Петербург

2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Анализ современного состояния метрологического обеспечения измерения температуры контактными методами в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С.....	13
1.1 Статус Международной температурной шкалы после переопределения кельвина и его влияние на воспроизведение и передачу единицы температуры в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С	13
1.2 Анализ целесообразности и основные направления совершенствования МТШ-90, а также методов и средств передачи единицы температуры в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С	20
1.3 Анализ возможных путей замены тройной точки ртути	28
1.3.1 Анализ характеристик реализации тройной точки ксенона	29
1.3.2 Анализ характеристик реализации тройной точки гексофторида серы....	33
1.3.3 Анализ характеристик реализации тройной точки диоксида углерода	36
1.3.4 Обоснование выбора вещества из перечня вторичных реперных точек МТШ–90 в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С	38
1.4 Выводы по главе 1.....	42
Глава 2. Теоретическое обоснование метода реализации тройной точки диоксида углерода в криостатах для измерения температуры фазового равновесия.....	44
2.1 Выбор метода и принципов построения установки для реализации тройной точки диоксида углерода	44
2.2 Построение модели статического состояния оболочки ампулы реперной точки и расчет параметров ампулы.....	48
2.3 Математическое моделирование процесса затвердевания и плавления диоксида углерода в ампуле реперной точки.....	59
2.4 Моделирование процессов реализации тройной точки диоксида углерода в криостатах	63

2.5 Оценка составляющих неопределенности реализации тройной точки диоксида углерода.....	70
2.5.1 Оценка неопределенности, обусловленной внесением поправки на гидростатическое давление	72
2.5.2 Оценка неопределенности, обусловленной внесением поправки влияния примесей в ампуле	74
2.5.3 Оценка неопределенности, обусловленной внесением поправки влияния изотопного состава вещества в ампуле.....	78
2.5.4 Оценка неопределенности, обусловленной внесением поправки при экстраполяции к точке ликвидуса	79
2.5.5 Оценка неопределенности, обусловленной теплоотводом по термометровому каналу.....	81
2.5.6 Оценка неопределенности, обусловленной применением электроизмерительного оборудования	82
2.5.7 Оценка неопределенности, обусловленной внесением поправки влияния самонагрева термометра измерительным током.....	83
2.5.8 Суммарная стандартная неопределённость реализации тройной точки диоксида углерода.....	86
2.6 Выводы к главе 2.....	87
Глава 3. Разработка ампулы реперной точки и исследование методов реализации тройной точки диоксида углерода	88
3.1 Обоснование принципов построения, разработка и изготовление макета ампулы тройной точки диоксида.....	88
3.2 Программа экспериментальных исследований макета ампулы тройной точки диоксида углерода и подготовка к эксперименту.....	90
3.3 Исследование методов реализации тройной точки диоксида углерода.....	93
3.3.1 Исследование метода реализации тройной точки диоксида углерода с внешней наморозкой ампулы.....	94
3.3.2 Исследование метода реализации тройной точки диоксида углерода с внутренней наморозкой ампулы.....	97

3.3.3 Исследование распределения температуры внутри ампулы в процессе реализации тройной точки диоксида углерода различными методами	102
3.3.4 Исследование возможности практической реализации тройной точки диоксида углерода.....	103
3.4 Установление значения температуры тройной точки диоксида углерода и оценка расширенной неопределенности измерения и реализации тройной точки диоксида углерода.....	108
3.5 Выводы к главе 3.....	119
Глава 4. Обоснование основных положений и разработка проекта методики передачи единицы температуры в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С в соответствии с МТШ–90 с применением ампулы тройной точки диоксида углерода.....	121
4.1 Разработка основных положений методики градуировки стержневых ЭТС в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С в соответствии с МТШ–90 с применением ампулы тройной точки диоксида углерода	121
4.2 Разработка основных положений методики сличения ампул тройной точки диоксида углерода.....	127
4.3 Практическое применение и исследование основных положений разработанных методик передачи единицы температуры в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С в соответствии с МТШ–90 с применением ампулы тройной точки диоксида углерода.....	132
4.4 Выводы к главе 4.....	137
Заключение	139
Список сокращений	141
Список используемой литературы	142
Приложение А. Значения физических свойств веществ, применяемых при моделировании	160
Приложение Б. Эскиз макета ампулы для реализации тройной точки диоксида углерода.....	165

Введение

Актуальность темы исследования

С момента введения первой температурной шкалы приблизительно каждые 20 лет происходило утверждение новой международной температурной шкалы (далее – МТШ), учитывающей тенденции развития технической базы и наилучшие достижения науки. В отчетах 26-го заседания рабочей группы Консультативного комитета по термометрии (далее – ССТ) [1] содержатся заключения о будущем статусе МТШ–90. В этом отчете указано, что в ближайшем будущем нет необходимости в ведении новой шкалы МТШ–XX. Представители рабочей группы пришли к выводу, что для термометрии в диапазоне от минус 189,3442 °С до 961,78 °С температурные шкалы (МТШ–90 и ВНТШ–2000) останутся важными, и новое определение кельвина не окажет влияния на эти шкалы. Это заключение было подтверждено уже в мае 2019 года с введением в практику нового определения кельвина [2, 3] при сохранении статуса температурных шкал.

Одной из важных задач совершенствования шкалы является замена реперной точки – тройной точки ртути (далее – ТТР) [4], на новую реперную точку на основе другого, нетоксичного вещества. Значимость и активное применение ТТР для МТШ–90 заключается в том, что ее применение уменьшает неединственность 3-го типа при градуировке эталонных платиновых термометров сопротивления (далее – ЭТС) в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С [5]. С другой стороны ртуть является крайне токсичным веществом [6] и согласно Минаматской конвенции о ртути [7] – запрещена к добыче, транспортировке, переработке и использованию в качестве компонентов технических средств.

Степень разработанности темы исследования

Проблеме методов воспроизведения температуры реперных точек и анализу кривых фазовых переходов посвящены работы таких отечественных и

иностранных авторов, как Д.Н. Астров, С.Ф. Герасимов, А.Г. Иванова, А.И. Походун, B. Fellmuth, B. Mangum, T. Quinn, R. White и др. На основе работы B. Mangum [8] рабочей группой ССТ был составлен документ с рекомендациями, позволяющими сформировать единый подход к воспроизведению температуры реперных точек в соответствии с МТШ-90 [9, 10]. К 2010 году начались активные исследования, связанные с переопределением кельвина, перспективы и ход которых описал J. Fischer [11]. В связи с этим был остро поставлен вопрос о статусе действующей МТШ, ее необходимости и перспективе, что отмечалось в публикации K. D. Hill [12], и в отчетах заседаний ССТ [13, 14]. Одним из новых вызовов, в процессе модернизации МТШ-90, стал поиск вещества для замены реперной точки ртути.

В период с 2014 по 2021 годы проблеме исследования веществ-кандидатов для замены реперной точки ртути уделяли внимание такие авторы как Y. Kawamura [15], Y. Liang [16], P.M.C. Rourke [17, 18], P.P.M. Steur [19], W.L. Tew [20]. В работах приведены результаты экспериментальных исследований, подтверждающие возможность применения SF_6 , Xe или CO_2 в качестве замены реперной точки ртути. В работе R. White [5] приведены результаты аналитических расчетов по построению новых интерполяционных зависимостей для МТШ-90, подтверждающих преимущество замены реперной точки ртути одной или несколькими новыми реперными точками.

Первые работы по исследованию воспроизводимости TTCO_2 были выполнены в 20 веке такими авторами, как D. Ambrose [21], D.R. Lovejoy [22], J. Ancsin [23], однако результаты данных работ содержат информацию для образцов CO_2 чистотой не выше, чем 99,99%. К моменту начала диссертационного исследования решение проблемы воспроизведения температуры тройной точки CO_2 (далее – TTCO_2), предложенное в работе Y. Kawamura [15] включало в себя только применение адиабатического калориметра. Адиабатический калориметр подходит для градуировки капсульных ЭТС, но не подходит для градуировки стержневых ЭТС, что является значительным ограничением.

Цель работы:

Уменьшение неопределенности градуировочной характеристики стержневых эталонных платиновых термометров сопротивления в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С посредством реализации тройной точки диоксида углерода при отказе от применения реперной точки ртути.

Задачами исследования выделены:

1. Анализ состояния метрологического обеспечения единицы температуры контактными методами и перечня вторичных реперных точек МТШ–90 в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С;
2. Теоретическое обоснование реализации TTCO_2 с применением погружных ампул пригодных для градуировки стержневых ЭТС, моделирование процессов воспроизведения TTCO_2 , обеспечивающих протяженности плато не менее 24 ч, и оценка бюджета неопределенностей модели реализации TTCO_2 ;
3. Разработка и обоснование принципов построения и изготовления ампулы для реализации TTCO_2 ;
4. Экспериментальное исследование методов и средств реализации TTCO_2
5. Установление значения температуры TTCO_2 в соответствии с МТШ–90 и определение термодинамической температуры TTCO_2 ;
6. Разработка, обоснование и подтверждение основных положений методики передачи единицы температуры в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С в соответствии с МТШ–90 с применением ампулы TTCO_2 .

Научная новизна исследования

1. Разработана физико-математическая модель распределения уровня CO_2 в ампуле, учитывающая метод заморозки, направление фронта затвердевания и непрерывность понижения уровня вещества в связи с повышением плотности при переходе из жидкой фазы в твердую фазу, позволяющая рассчитать необ-

ходимое количество вещества при изготовлении ампул, распределение температуры в термометровом канале и определить протяженность плато плавления при воспроизведении тройной точки CO_2 .

2. На основе разработанной физико-математической модели обоснован и составлен бюджет неопределенности воспроизведения температуры тройной точки CO_2 и подтверждено, что расширенная неопределенность ($k = 2$) воспроизведения тройной точки CO_2 не превышает аналогичной характеристики для реперной точки ртути.

3. Установлено значение температуры тройной точки CO_2 в соответствии с МТШ-90 для доли расплавленного вещества $F = 1$ и приписываемая этому значению неопределенность, которые подтверждены сравнением с результатами исследований зарубежных национальных метрологических институтов.

4. Установлено значение термодинамической температуры тройной точки CO_2 $T_{\text{CO}_2} = 216,5878 \text{ К}$ с расширенной неопределенностью ($k = 2$) $U_T = 1,03 \text{ мК}$.

Практическая значимость результатов исследования

1. Реализована тройная точка CO_2 для градуировки стержневых ЭТС, позволяющая отказаться от реперной точки ртути при обеспечении единства измерения единицы температуры в диапазоне от минус $189,3442 \text{ }^\circ\text{С}$ до $0,01 \text{ }^\circ\text{С}$.

2. Уменьшена в 2 раза стандартная неопределенность, обусловленная градуировочной характеристикой стержневых ЭТС при применении ампулы для реализации тройной точки CO_2 взамен реперной точки ртути.

3. Созданы методические основы сличения ампул для реализации тройной точки CO_2 и градуировки стержневых ЭТС, и обеспечения единства измерения единицы температуры в диапазоне от минус $189,3442 \text{ }^\circ\text{С}$ до $0,01 \text{ }^\circ\text{С}$.

Внедрение результатов работы

На основе разработанных положений методики передачи единицы температуры, ампула для реализации TTCO_2 включена в состав Государственного ра-

бочего эталона единицы температуры 0-го разряда в диапазоне значений от 83,8058 К до 273,16 К (от минус 189,3442 °С до 0,01 °С).

Методология и методы диссертационного исследования

При решении задач диссертационного исследования были применены: теоретический анализ метрологического обеспечения в области измерения единицы температуры контактными методами в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С, синтез при разработке математической модели реализации ТТСО₂, экспериментальные методы при исследовании метрологических характеристик макета ампулы для реализации ТТСО₂, включая алгоритмы статистической обработки результатов измерений.

Положения, выносимые на защиту

1. Применение тройной точки СО₂ в качестве реперной точки МТШ-90 обеспечивает ее модернизацию в соответствии с решением Консультативного комитета по термометрии при исключении токсичного вещества.

2. Воспроизведение температуры тройной точки СО₂ с применением разработанной ампулы и метода ее внутренней наморозки, учитывающего распределение СО₂ в ампуле, которое связано с непрерывным изменением плотности при переводе вещества в твердую фазу, обеспечивает расширенную неопределенность ($k = 2$), не превышающую расширенную неопределенность ($k = 2$) воспроизведения реперной точки ртути (0,5 мК).

3. Расширенная неопределенность ($k = 2$) измерения значения температуры тройной точки СО₂ в соответствии с МТШ-90 для доли расплавленного вещества $F = 1$ в разработанной ампуле не превышает допустимого отклонения от опорного значения температуры тройной точки СО₂, полученного путем сравнения с результатами исследований зарубежных национальных метрологических институтов.

4. Передача единицы температуры в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С с применением ампул для реализации тройной точки СО₂ и метода внутренней наморозки ампулы позволяет в 2 раза уменьшить стандартную не-

определённость, обусловленную градуировочной характеристикой стержневых ЭТС в интервалах между реперными точками.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность научных результатов, полученных в диссертационной работе, базируется на адекватности применённой математической модели измерений, корректности инструментальной реализации тройной точки CO_2 , а также обеспечивается применением Государственного вторичного эталона единицы температуры в диапазоне значений от 83,8058 К до 273,16 К (от минус 189,3442 °С до 0,01 °С), включающего в себя поверенные или калиброванные средства измерений, прослеживающиеся к Государственному первичному эталону ГЭТ 35–2021.

Личный вклад автора

Автором самостоятельно поставлены цели и задачи диссертационного исследования, проведен анализ публикаций, документов ССТ и др., в том числе проведен анализ результатов ключевых и региональных сличений с применением реперной точки ртути на основе чего были определены целевые показатели. Автором выполнен обзор публикаций результатов экспериментальных исследований веществ-кандидатов для замены ТТР, на основе чего автором был выбран CO_2 .

Автором проведено научное обоснование о форме распределение вещества в ампуле для реализации температуры TTCO_2 в зависимости от метода заморозки ампулы. Автором проведено научное обоснование возможности воспроизведения TTCO_2 в ампулах пригодных для градуировки стержневых ЭТС с расширенной неопределенностью ($k = 2$) не хуже, чем воспроизведение температуры ТТР.

Автором лично проведены экспериментальные исследования, подтверждающие теоретические основы и проведенное моделирование фазовых переходов. Автором проведен анализ полученных экспериментальных результатов с составлением бюджета неопределённости воспроизведения и измерения темпе-

ратуры TTCO_2 . Автором установлено значение температуры TTCO_2 в соответствии с МТШ-90 и значение термодинамической температуры TTCO_2 .

Автором разработаны и обоснованы основные положения методики передачи единицы температуры в диапазоне от минус $189,3442\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ в соответствии с МТШ-90 с применением ампулы TTCO_2 , которые были применены при аттестации Государственного рабочего эталона единицы температуры 0-го разряда.

Апробация результатов исследования

Основные результаты и положения диссертационного исследования и отдельные результаты работы докладывались на международных и всероссийских конференциях:

- I-ая Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «ЗА НАМИ БУДУЩЕЕ», 8 – 10 июня 2022 года, Санкт-Петербург, Россия;

- Учебно-методический семинар «Метрологическое обеспечение предприятий в условиях импортозамещения», 21 марта 2023 года, Омск, Россия;

- II-ая Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «ЗА НАМИ БУДУЩЕЕ», 14 – 17 июня 2023 года, Екатеринбург, Россия;

- Семинар рабочей группы по термометрии СООМЕТ, 27 апреля 2023 года;

- Учебно-методический семинар «Метрологическое обеспечение предприятий в условиях импортозамещения», 19 марта 2024 года, Омск, Россия;

- Международная научно-техническая конференция «Метрология 2024», 14 апреля 2024 года, Минск, Беларусь;

- III-ая Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «ЗА НАМИ БУДУЩЕЕ», 11 – 14 июня 2024 года, Санкт-Петербург, Россия;

– Международная научно-практическая конференция «Метрология в промышленности», 7 – 11 октября 2024 года, Эсто-садок, Россия.

Публикации

По результатам диссертационных исследований опубликовано 9 научных работ, в том числе, 5 статей в рекомендованных ВАК рецензируемых научных изданиях, 4 в сборниках трудов международных и российских конференций.

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, приложений и списка литературы, включающего 130 библиографических ссылок. Общий объем работы составляет 164 страницы машинописного текста, включая 34 рисунка и 42 таблицы.

Глава 1. Анализ современного состояния метрологического обеспечения измерения температуры контактными методами в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С

1.1 Статус Международной температурной шкалы после переопределения кельвина и его влияние на воспроизведение и передачу единицы температуры в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С

Основной причиной введения единой температурной шкалы был запрос со стороны промышленности [24]. Далее, МТШ обновлялась с учетом новейших научных достижений и результатов исследований шкал с целью соответствовать требованиям промышленности и науки, как правило, каждые 20 лет. Так, в связи с возросшей востребованностью измерения криогенных температур для космонавтики, диапазон воспроизведения шкалы был расширен до 13,81 К [25, 26]. Исследования новых веществ и характеристик фазовых переходов позволило увеличить количество реперных точек. С момента принятия МТШ–27 [24] был сформирован перечень вторичных реперных точек, который исследовался и расширялся. Так после введения МПТШ–68 [25] произошла замена реперной точки на основе вредного для здоровья человека кипения серы, на реперную точку затвердевания цинка. Важная тенденция, которая сохранялась и оставалась главной целью исследований от шкалы к шкале, это попытка приблизиться к термодинамической температуре. Лучшим способом приближения воспроизводимой единицы температуры к термодинамической температуре является переход от шкалы к фундаментальным методам, которые позволят измерять термодинамическую температуру.

В 2018 году на 26–м заседании CGPM была согласована и принята [2], а затем в мае 2019 года вступила в силу новая метрическая система SI, суть которой описана в Брошюре SI (9–ая редакция) [3]. Согласно 9–й редакции, новое определение кельвина имеет следующий вид: «Кельвин, символ К,

является единицей термодинамической температуры в системе СИ. Он определяется путем установления фиксированного числового значения постоянной Больцмана k равным $1,380\,649 \times 10^{-23}$ в единицах Дж К⁻¹, что равно кг м² с⁻² К⁻¹, где килограмм, метр и секунда определяются через h , s и $\Delta\nu_{Cs}$. Такое определение приводит к тому, что температура ТТВ должна определяться экспериментально. Важно отметить, что так же содержится примечание, что кельвин и градус Цельсия в тоже время являются единицами МТШ–90, а МТШ–90 в свою очередь определяет две величины T_{90} и t_{90} , которые являются близкими аппроксимациями к термодинамическим температурам T и t . Это примечание означает, что кельвин может воспроизводиться как на основе нового определения, так и на основе МТШ–90.

Вопрос разработки следующей шкалы МТШ–XX в ССТ рассматривали с начала 2000–ых годов [14]. В частности, на основе результатов исследований ³He [27, 28, 29] удалось расширить применение шкалы, включив диапазон от 9 мК до 1 К [30] со стандартной неопределенностью от 0,5 мК до 0,9 мК. ВНТШ–2000 [30] не стала полноценной ревизией МТШ–90 в связи с тем, что лишь продлевала МТШ–90 без внесения дополнительных изменений. Пересмотренная МТШ должна иметь среди своих целей [12]:

- 1) обеспечение наилучшего соответствия термодинамической температуре;
- 2) уменьшение неединственностей шкалы.

К моменту начала работы над переопределением кельвина было принято решение о том, что нет необходимости в пересмотре шкалы, однако обсуждался вопрос о будущем статусе МТШ [31]. ССТ пришел к выводу, что новое определение кельвина не окажет непосредственного влияния на статус МТШ–90 [11]. Шкала будет использоваться в обозримом будущем как точный, воспроизводимый и удобный метод приближения термодинамической температуры. В обозримом будущем большинство измерений температуры в диапазоне температуры от минус 200 °С до 960 °С по–прежнему будет осуществляться с использованием эталонных платиновых термометров

сопротивления, с построением индивидуальной функции отклонения от стандартной функции МТШ–90 [11]. Поскольку переопределение кельвина не затронет изменение значений реперных точек МТШ–90, неопределенности в реперных точках также не изменятся: в них по–прежнему будут доминировать неопределенности в реализациях с фиксированной точкой и неединственности первого и третьего типа, связанные с применением платиновых термометров сопротивления, которая достигают 0,5 мК в диапазоне от 0 °С до 660,323 °С и 0,9 мК в диапазоне от 660,323 °С до 961,78 °С [32]. Важным аргументом в пользу модернизации шкалы, стало то, что обычно пересмотр шкалы был вызван спросом со стороны промышленности или науки [33], на данный момент отказ от МТШ–90 и переход на МТШ–XX принесет больше проблем. По оценке ССТ такой переход коснется менеджмента качества более десяти тысяч лабораторий по всему миру с необходимостью заново подтверждать свои компетенции и аккредитацию, а более ста тысяч средств измерений будут подлежать замене или, как минимум, перенастройке программного обеспечения и замене документации на них [34].

План по модернизации МТШ–90 был определен ССТ после внедрения нового определения кельвина и имел следующие направления [35, 36]:

- 1) исследование и обновление данных отклонения МТШ–90 от термодинамической температуры;
- 2) исследование и уменьшение неединственностей шкалы (1–го и 3–го типов);
- 3) исследование и выбор новой реперной точки на основе нового вещества на замену ТТР.

В связи с усовершенствованием абсолютных первичных термометров для переопределения кельвина появилась возможность уточнить данные $T-T_{90}$. К 2022 году были обновлены и обобщены данные для температур ниже 335 К, по которым был построен полином 12–го порядка для значений $T-T_{90}$ и полином 6–го порядка соответствующий оценкам неопределенности [37]. Полученные результаты объединяют данные измерений на акустическом газовом

термометре, абсолютном газовом термометре, газовом термометре на диэлектрической постоянной и термометре, основанном на показателе преломления. По сравнению с предыдущим исследованием отклонения МТШ–90 от термодинамической температуры [38], обновленные данные показывают меньшие значения. Так наибольшее отклонение $T-T_{90}$ все так же относится к температуре 161,405 К, однако само значение уменьшилось с минус 8,43 до минус 7,34 мК, а при температуре 335 К с 7,62 до 7,09 мК. Значительным улучшением является уменьшение неопределенности результатов до 10 раз. Обновленные данные приведены с неопределенностью, не превышающие 0,37 мК, в то время как предыдущее исследование имеет предельную неопределенность 1,8 мК. Если обратиться к рис. 1, видно, что попытка приближения шкалы к термодинамической температуре выше 200 °С в рамках МПТШ–68 [26] не позволила получить ожидаемого результата, что связано с методами аппроксимации. С другой стороны кривая $T-T_{90}$ на рис. 1 наглядно показывает, что принятие МТШ–90 [39] стало значительным успехом на пути приближения шкалы к термодинамической температуре. Отклонение значения воспроизводимой температуры по МТШ–90 [39] от термодинамической температуры в 4 раза лучше, чем соответствующее отклонение температуры по МТШ–68 [26]. Анализ представленных выше данных подтверждает, что МТШ–90 является близкой аппроксимацией к термодинамической температуре и не требуется полного пересмотра шкалы.

Как известно, неединственностями шкалы называют свойство шкалы, которое приводит к тому, что измеряя одну и ту же температуру можно получить разные результаты измерения из-за применения одним интерполяционным прибором двух градуировок в различных пересекающихся диапазонах (неединственность 1-го типа) или из-за применения разных интерполяционных приборов одного типа (неединственность 3-го типа) [5]. В существующих методиках [40] не учитываются неединственности шкалы при градуировке ЭТС, так как градуировка проводится непосредственно в реперных точках, однако при передаче единицы методом сличения с ЭТС высшего

разряда вариативность градуировочных характеристик обуславливает погрешность и неопределенность ЭТС низшего разряда. Уменьшение неединственностей шкалы позволит уменьшить неопределенность градуировочной характеристики. При этом, оценка влияния, обусловленного неопределенностью градуировочной характеристики на неопределенность результата измерения, может быть выполнена по коэффициентам чувствительности реперных точек, в которых была проведена градуировка ЭТС [41].

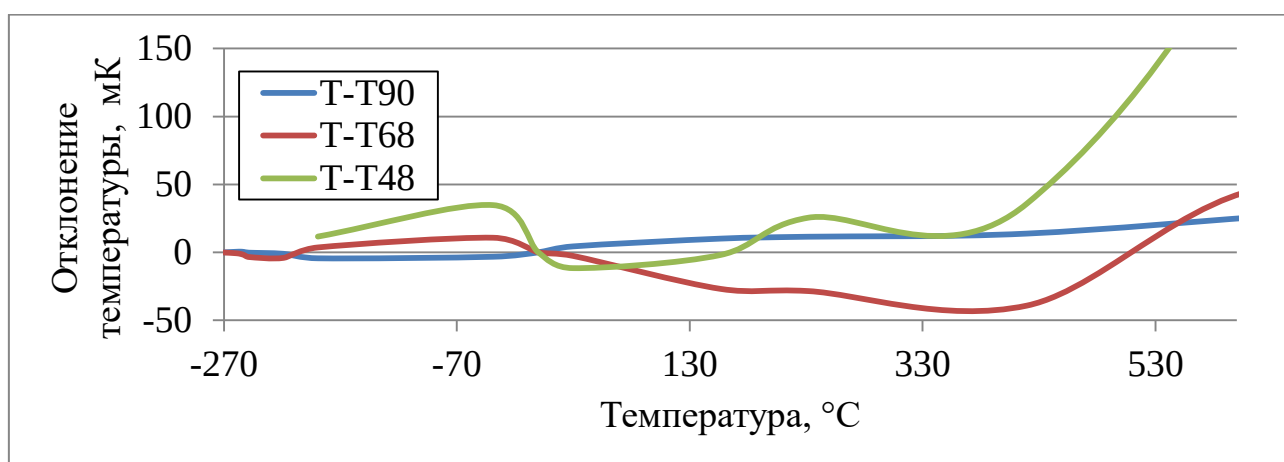


Рисунок 1 – Значение отклонений различных шкал от термодинамической температуры в диапазоне от минус 270 °С до 600 °С

Наибольшая неопределенность из-за неединственности 1-го типа соответствует температуре минус 150 °С с пиком до 0,24 мК, температуре минус 240 °С с пиком до 0,23 мК и температуре 93 °С с вариацией отклонений от минус 0,22 до плюс 0,23 мК [42, 43]. Наибольшая неопределенность из-за неединственности 3-го типа проявляется при температурах от минус 140 °С до минус 130 °С с пиком до 0,25 мК, температуре минус 240 °С с пиком до 0,53 мК [44] и температуре 800 °С с пиком до 1 мК [45]. Предлагаются два направления решения этой задачи [5]:

- 1) улучшение метода расчета функции отклонения для интерполяционных средств;
- 2) и изменение реперных точек.

Как видно, все значения температуры с наибольшими неопределенностями из-за неединственностей соответствуют интервалам между реперными точками. В частности, если в диапазоне от минус 189,3442 °C (реперная точка аргона) до минус 38,8344 °C (реперная точка ртути) добавить еще одну реперную точку или заменить реперную точку ртути на другую, которая больше удалена от 0 °C, это позволит уменьшить влияние неединственностей шкалы.

Исследование и выбор новой реперной точки на основе нового вещества на замену ТТР связан с высокой токсичностью самого вещества. Даже при небольших концентрациях (порядка сотых долей мг/м³ и ниже) ртуть может провоцировать появление микромеркуриализма [6]. Симптомами этой болезни могут быть нарастающая слабость, беспокойство, головные боли, с прогрессией добавляются осложнения дыхательных путей, воспаление слизистой и т.д. вплоть до перехода в хронический меркуриализм. В связи с этим в 2013 году рядом стран была подписана Минаматская конвенция о ртути [7], в том числе и Российской Федерацией. Документ предписывает странам подписантам необходимость ограничить добычу и транспортировку, и использование ртути. В приложениях к этому документу содержится перечень продуктов с добавлением ртути и сроком прекращения возможности их производства и транспортировки. К таким продуктам относятся, в том числе и барометры, гигрометры, манометры, термометры, сфигмоманометры, а ограничением для этих продуктов указан 2020 год. Уже в 2014 году председатель ССТ докладывал [4] о сложностях в проведении сличений разного уровня с применением ампул для реализации реперной точки ртути из-за сложностей или полной невозможности их транспортировки.

Проведенный анализ показывает, что решением двух из трех направлений по модернизации МТШ-90, определенных ССТ, являются исследования, направленные на замену реперной точки ртути, что с одной стороны позволит избавиться от потребности в применении опасного, токсичного вещества, а, с

другой стороны, уменьшить неединственность шкалы и связанную с ней неопределенность градуировочной характеристики ЭТС.

1.2 Анализ целесообразности и основные направления совершенствования МТШ-90, а также методов и средств передачи единицы температуры в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С

Разработка МТШ–90 велась с целью уменьшения отклонения МТШ от термодинамической температуры и сглаживания аппроксимации [12], для чего список основных реперных точек был расширен. Реперная точка ртути вошла в состав основных реперных точек МТШ–90.

В качестве реперной точки ртути принимается температура тройной точки (минус 38,8344 °С), воспроизводимая при давлении в ампуле $1,63 \cdot 10^{-9}$ атм, отклонение между температурой плавления и температурой тройной точки составляет от 4,5 до 7 мК [46, 47]. Используется два вида технических средств для реализации ТТР. Реализация ТТР в адиабатическом калориметре позволяет проводить измерения капсульными ЭТС с массой образцов ртути от 2 до 15 г и чистотой до 9N [48, 49]. При помощи погружных ампул реперной точки ртути в корпусе из нержавеющей стали обеспечивается возможность измерения стержневыми ЭТС с образцами ртути в ампуле массой до 2,5 кг и чистотой 7N5 [50]. Применение погружных ампул обусловлено большей востребованностью стержневых ЭТС в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С [51].

Включение реперной точки ртути в состав основных реперных точек МТШ–90 уменьшило неединственность 1–го и 3–го типов для интерполяционной зависимости ниже 0 °С [12]. С другой стороны, в связи со значительным удалением этой реперной точки от тройной точки аргона (минус 189,3442 °С), дальнейшее снижение неединственностей 1–го и 3–го типов возможно за счет добавления новой реперной точки, которая будет больше удалена в сторону тройной точки аргона [5].

Интерполяционными инструментами МТШ–90 являются ЭТС, сопротивление, которых может изменяться в ходе эксплуатации в зависимости от дефектов кристаллической решетки и изменения оксидной пленки [41, 52]. В

связи с этим необходимо контролировать состояние и стабильность ЭТС, для чего контролируется показатель, характеризующий чистоту платиновой проволоки ЭТС, который определяется по следующей формуле [40]:

$$W_{T90} = \frac{R_{T90}}{R_{TTB}} \quad (1)$$

где W_{T90} – относительное сопротивление ЭТС в реперной точке T90;

R_{T90} – сопротивления ЭТС в реперной точке T90;

R_{TTB} – сопротивление ЭТС в ТТВ.

Реперными точками, по которым контролируют чистоту проволоки чувствительного элемента (далее – ЧЭ) ЭТС, являются реперная точка ртути и реперная точка галлия. ЭТС, ЧЭ которого выполнен из чистой платины, свободной от механических напряжений, должен удовлетворять одному из следующих условий: $W_{Hg} \geq 0,844235$ или $W_{Ga} \geq 1,11807$. Возможность применения реперной точки галлия, которая проста в реализации [9], показывает наличие альтернативы реперной точки ртути для проведения проверки состояния проволоки ЭТС.

Для достижения единства и требуемой точности измерений, а так же подтверждения измерительных возможностей лабораторий проводятся ключевые и региональные сличения. За последние 25 лет было проведено 16 сличений разных уровней с применением ТТР [53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68]. Реперная точка ртути применялась в сличениях капсульных термометров в диапазоне от реперной точки водорода до ТТВ (K2), сличениях ЭТС в диапазоне от реперной точки аргона до реперной точки алюминия (K3), сличениях ЭТС в диапазоне от реперной точки ртути до реперной точки алюминия (K9). По отчетам сличений проведен анализ характеристик реперной точки ртути, воспроизводимой в национальных метрологических институтах. Результаты всех сличений объединены в таб. 1–2. При составлении таб. 1–2 для расчета средней поправки учитывались только ключевые сличения с числом участников больше трех, а также исключены

грубые промахи с отклонением больше 1 мК. С учетом этих критериев в расчете учитывались результаты:

- CCT–K2 (2002 г.) [54];
- CCT–K3 (2002 г.) [67], отчет не содержит значений отклонений от KCRV, поэтому в качестве отклонения от KCRV было выбрано отклонение от РТВ. РТВ было выбрано исходя из анализа результатов других сличений, как лаборатория с наименьшим отклонением от KCRV;
- ARMP.T–K3 (2005 г.) [58], за исключением результата NPL;
- EURAMET.T–K3 (2006 г.) [63], за исключением результата DTI;
- CCT–K9 (2012 г.) [64].

Средняя поправка температуры ТТР для 73 результатов составила 0,23 мК со средней расширенной неопределенностью измерений ($k = 2$) 0,495 мК. Определенное значение расширенной неопределенности может быть выбрано как целевой показатель.

Более детальный анализ трех репрезентативных, по числу участников, сличений показывает, что в сличениях азиато–тихоокеанского региона ARMP.T–K3 (2005 г.) [58] наибольший вклад в неопределенность дают составляющие, связанные с химическими примесями (от 0,15 до 0,25 мК), и составляющие, связанные с определением участка, который принимать за температуру тройной точки (от 0,15 до 0,2 мК), при этом данные по воспроизводимости отсутствуют. Протяженность плато фазового перехода у различных лабораторий составляла от 5 до 13 ч. В сличениях EURAMET.T–K3 (2006 г.) [63] наибольший вклад в неопределенность дают составляющие, связанные с химическими примесями (от 0,115 до 0,325 мК), и составляющие, связанные с воспроизводимостью (от 0,1 до 0,23 мК). Протяженность плато фазового перехода у различных лабораторий составляла от 6 до 25 ч. Заключительный отчет результатов ключевых сличений CCT–K9 (2012 г.) [64] показал, что наибольший вклад в неопределенность дают составляющие, связанные с химическими примесями (от 0,220 до 0,380 мК), и составляющие, связанные с наклонами кривых ликвидуса (от 0,07 до 0,15 мК).

Таблица 1 – Результаты сличений с применением ТТР в рамках ССТ

Лаборатория	$T_{\text{лаб}} - T_{\text{KCRV}}$, мК	$U(k=2)$, мК	Лаборатория	$T_{\text{лаб}} - T_{\text{KCRV}}$, мК	$U(k=2)$, мК
ССТ–K2 (2002) [54]			ССТ–K2.5 (2015) [59]		
BNM–INM	–0,23	0,56	NRC	–0,011	0,44
BNM–INM	–0,87	0,56	NRC	0,08	0,44
IMGC	–0,06	0,20	NMIJ	0,011	0,32
IMGC	–0,07	0,20	NMIJ	–0,08	0,32
KRISS	–0,12	0,52	INRIM	–0,05	0,32
KRISS	–0,23	0,52	ССТ–K3.2 (2016) [65]		
NIST	0,12	0,28	NMC	–0,08	0,65
NIST	0,09	0,24	NIM	0,08	0,40
NPL	0,11	0,38	ССТ–K9 (2012) [64]		
NPL	–0,02	0,34	INMETRO	–0,11	0,54
NRC	–0,14	0,44	INRIM	0,18	0,12
NRC	–0,14	0,44	INTI	–0,08	0,71
PTB	0,05	0,34	KRISS	–0,19	0,42
PTB	0,03	0,34	LNE–CHAM	0,76	0,52
ССТ–K2.3 (2012) [56]			NIM	0,24	0,29
NRC	–0,17	0,44	NIST	–0,32	0,12
NRC	–0,07	0,44	NMIA	–0,04	0,27
VSL	0,17	0,26	NMIJ	0,18	0,70
VSL	0,07	0,26	NPL	0,06	0,18
ССТ–K3 (2002) [67]			NRC	0,01	0,18
BNM	0,45	0,57	PTB	0,12	0,28
IMGC	0,03	0,25	VSL	–0,07	0,22
KRISS	–0,56	0,46	NRC	0,01	0,18
MSL	–0,32	0,40	PTB	0,12	0,28
NIM	–0,26	0,67	VSL	–0,07	0,22
NIST	–0,05	0,14	ССТ–K2.4 (2012) [57]		
NML	–0,01	0,25	NRC	–0,17	0,44
NPL	–0,24	0,42	NRC	–0,15	0,44
NRC	–0,27	0,15	INTiBS	0,17	0,46
NRLM	0,05	0,58	INTiBS	0,15	0,46
VSL	–0,10	0,22	ССТ–K2.1 (2005) [55]		
			VNIIFTI	–0,06	0,70
			VNIIFTI	–0,17	0,70
			NRC	0,06	0,85
			NRC	0,17	0,85

Таблица 2 – Результаты сличений с применением ТТР в рамках региональных организаций EURAMET, SIM, APMP

Лаборатория	$T_{\text{лаб}} - T_{\text{KCRV}}$, мК	$U(k=2)$, мК	Лаборатория	$T_{\text{лаб}} - T_{\text{KCRV}}$, мК	$U(k=2)$, мК
EURAMET.T-K3.1 (2012) [60]			EURAMET.T-K3 (2006) [63]		
BIM	-0,09	0,44	PTB	0,03	0,276
VSL	0,09	0,20	GUM	-0,13	0,69
EURAMET.T-K3.3 (2012) [61]			CMI	0,01	0,645
LACOMET	-0,05	0,49	INM(Ro)	0,74	0,80
CEM	0,05	0,40	UNE	-0,61	0,652
EURAMET.T-K9.1 (2019) [68]			NPL	0,30	0,352
JV	0,15	0,60	JV	0,17	0,83
Metroser	-0,15	3,0	EIM	0,42	0,566
SIM.T-K9.2 (2022) [66]			SMD	0,34	0,556
INM	0,92	2,03	NMLI	0,42	0,682
CEM	-0,92	0,31	IMGC	-0,11	,255
APMP.T-K3 (2005) [58]			CEM	-0,19	0,46
NMIA	0,10	0,34	METAS	-0,04	0,44
PSB	0,25	2,49	IPQ	-0,19	0,629
CSIR	0,29	0,45	BEV	-0,90	1,038
NIMIT	0,78	0,51	MIRS/FE	-0,17	0,623
NPLI	2,25	0,51	VSL	0,11	0,292
MUSSD	0,80	1,87	MIKES	0,05	0,753
SIRIM	0,57	0,71	VMT/PFI	-0,07	0,556
KRISS	0,25	0,25	SP	0,05	0,8
SCL	0,15	0,66	DTI	2,66	3,0
CMS	0,28	0,56	SMU	0,16	0,7
APMP.T-K3.4 (2016) [53]			OMH	-0,29	0,43
RCM-LIPI	0,23	4,5	BNM-INM	-0,25	0,58
KRISS	-0,23	0,52	EURAMET.T-K3.5 (2014) [62]		
			VSL	-0,32	0,434
			ROTH	0,32	0,86

Резюмируя анализ отчетов [58, 63, 64] репрезентативных сличений по числу участников позволил выявить, что первой составляющей, вносящий наибольший вклад в неопределенность при реализации реперной точки ртути, являются химические примеси. Есть несколько методик расчета оценки влияния примесей [69]. Влияние некоторых конкретных примесей хорошо исследованы [70], однако этого не всегда достаточно для применения метода суммирования индивидуальных оценок. Исследования влияний шести металлов

(Au, Ag, Cd, Mn, Pb, Zn) на температуру фазового равновесия показывают, что наибольшее влияние из этих металлов оказывает Cd, 10^{-6} доли примеси Cd в ртути от общей доли вещества вносит поправку плюс 0,33 мК, с неопределенностью внесения поправки 0,19 мК [70].

Второй по величине составляющей неопределенности были составляющие, связанные с определением участка, который принимать за температуру тройной точки, напрямую связанные с наклонами кривой ликвидуса и вытеснения примесей. Для решений этой проблемы так же разработаны подходы. Метод оценки окончания фазового перехода при помощи контроля мощности нагревателя приведен в работе [71]. В процессе фазового перехода плотность теплового потока остается постоянной, поэтому и мощность нагревателя остается постоянной. В момент, когда фазовый переход оканчивается, регулятор печи повышает мощность на нагревателе, чтобы компенсировать теплоту фазового перехода. Во втором методе [72] предлагается применять алгоритм Шёнберга–Рейнша [73], за пределами области ограничений этого алгоритма. Ограничением первого метода можно выделить необходимость иметь доступ к первичным данным с регулятора и нагревателя, однако преимуществом по сравнению со вторым методом, можно выделить возможность оценивать состояние процесса в реальном времени, с минимальной задержкой.

В Российской Федерации обеспечение единства измерения единицы температуры регламентируется в первую Государственной поверочной схемой для средств измерений температуры (далее – ГПС). В 2022 году приказом Росстандарта №3253 была утверждена новая ГПС [74]. Одним из отличий этой ГПС является то, что в части 1 поверочной схемы для контактных термометров в диапазоне температуры от 0,3 до 273,16 К (от минус 272,85 °С до 0,01 °С) на уровне от вторичных эталонов до эталонов 1-го разряда в качестве средства передачи единицы добавлена аппаратура для реализации реперных точек и эталонные меры температуры, под которыми понимаются ампулы для реализации реперных точек и технические средства, необходимые для

реализации реперных точек. Вместе с внесением ампул в часть 1 ГПС, однозначно были сформулированы требования к их метрологическим характеристикам. Так для аппаратуры для реализации реперных точек в диапазоне свыше 83,806 до 234,315 К включительно из состава вторичного эталона суммарное СКО S_{Σ} , обусловленное влиянием случайной погрешности и НСП первичного, вторичного эталонов и применяемых средств передачи единицы температуры от первичного эталона, должно не превышать 0,6 мК, а для эталона 0-го разряда должно не превышать 1 мК.

На основе выделенных в разделе 1.1 направлений модернизации МТШ–90 выполненный анализ состояния метрологического обеспечения единицы температуры контактными методами в соответствии с МТШ–90 в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С показал:

1. исследование и выбор реперной точки позволит возобновить работу по сличениям [4], которые на текущий момент ограничены из-за невозможности транспортировки и использования ртути [7];

2. в связи с наличием экстремума неединственности 1-го и 3-го типов в диапазоне от минус 140 °С до минус 130 °С, что связано с большим интервалом между реперной точкой ртути и реперной точкой аргона, наличие реперной точки с температурой ниже минус 38,8344 °С позволит уменьшить неединственности 1-го и 3-го типов [5, 42, 44];

3. в связи с тем, что в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С применяются как капсульные ЭТС [54, 55, 56, 57, 59], так и стержневые ЭТС [64, 66, 68], причем стержневых ЭТС больше [51], необходимо, чтобы вещество позволяло реализовать температуру реперной точки в погружных ампулах, пригодных для применения стержневых ЭТС;

4. в связи с представленными данными о протяженности плато плавления ртути до 24 ч [9, 63], достижение аналогичной протяженности при реализации новой реперной точки позволит проводить метрологически достоверный анализ самой реализации и источников неопределенностей;

5. исходя из данных, полученных по результатам сличений [53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68], а также действующей ГПС [75] воспроизведение новой реперной точки с расширенной неопределенностью ($k = 2$) не превышающей 0,5 мК, позволит сохранить обеспечиваемые точности при передаче единицы температуры в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С;

6. в связи с отсутствием особого статуса у реперной точки ртути, как например у ТТВ, замена этой реперной точки не приведет к необходимости переработки нормативных документов.

1.3 Анализ возможных путей замены тройной точки ртути

Исследование и обобщение по вторичным реперным точкам было выполнено в 1996 г второй рабочей группой ССТ по вторичным реперным точкам и технике аппроксимации МТШ–90 [76]. В работе обобщены актуальная информация по результатам исследований всех вторичных реперных точек МТШ–90, с указанием вещества, типа фазового перехода, температурой по МТШ–90, чистотой вещества и с наилучшими неопределенностями для каждого вещества. В диапазоне от тройной точки аргона (минус 189,3442 °С) до ТТВ (0,01 °С) в публикации приведены следующие данные (таб. 3) для точек «первого качества». К списку реперных точек «первого качества» относятся реперные точки, для которых был получен результат со стандартной неопределенностью не превышающей 1 мК.

Таблица 3 – Вторичные реперные точки в диапазоне минус 189,3442 °С до 0,01 °С [76]

Тип фазового перехода, вещество	Температура по МТШ–90, °С	u , °С	Чистота вещества, %
Кипение Ag	–185,847	0,001	99,999
Конденсация O ₂	–182,456	0,001	99,999
Тройная точка CH ₄	–182,79	0,001	99,995
Тройная точка Xe	–111,745	0,001	99,995
Тройная точка CO ₂	–56,558	0,001	99,99

Анализ исследования [76] и таб. 3 показывает, что точки кипения Ag, конденсации O₂ и тройная точка CH₄ не подходят в качестве альтернативы реперной точки ртути, в связи с их близостью по температуре к тройной точке Ag и значительным удалением от ТТВ, что не позволит уменьшить неединственность шкалы. Согласно таб. 3 к потенциально перспективным реперным точкам можно отнести тройную точку Xe и тройную точку CO₂.

Так же анализ публикаций по теме альтернативных веществ на замену реперной точки ртути показал, что возможно еще одно вещество–кандидат – тройная точка SF₆ [17]. Эта точка приведена в списке вторичных реперных точек в разделе точек «второго качества» [76]. Температуре тройной точки SF₆

присвоено значение минус 49,596 °C со стандартной неопределенностью 0,005 °C и объемной долей основного вещества 99,998 % [77]. Автор предлагает в качестве новой реперной точки тройную точку SF₆, так как представленный им результат удовлетворяет требованиям реперных точек «первого качества».

Таким образом, для дальнейших более подробных исследований подходят три вещества: ксенон (Xe), гексофторид серы (SF₆), диоксид углерода (CO₂). С целью дальнейшего применения одного из веществ были исследованы их физические свойства, технологические возможности по добыче и очистке, а так же уже имеющиеся публикации с результатами по воспроизводимости, протяженности и стабильности плато процесса реализации с оценкой бюджетов неопределенностей, которые предлагают лучшие мировые лаборатории.

1.3.1 Анализ характеристик реализации тройной точки ксенона

Ксенон относится к тяжелым редким газам, является одноатомным и при нормальных условиях не проявляет никакого запаха, вкуса или цвета, основная область применения – исследование темной материи [78].

На данный момент температуре тройной точки Xe присвоено значение температуры минус 111,746 °C, которая воспроизводится при давлении 81,681 кПа [79]. Отношение плотности жидкой фазы при температуре тройной точки к плотности газа при температуре 20 °C составляет 647 [79]. Скрытая теплота плавления вещества составляет 2315 Дж/моль [79]. Параметры критической точки газа составляют: температура 16,59 °C, давление 5,84 МПа, плотность 1,099 г/см³ [80]. Анализ физических свойств показывает, что для реализации тройной точки Xe широко распространенные спиртовые термостаты [9] не пригодны. Достижение температуры тройной точки Xe возможно только с применением высокочистого этанола (как показано на рис. 2, при чистоте более 90%), однако, при приближении к температуре затвердевания этанол становится вязким, из-за чего значительно ухудшаются теплофизические свойства. Это накладывает жесткие ограничения на возможную конструкцию

ампулы или требует разработки новых термостатов с применением новых рабочих жидкостей, а так же охлаждающих систем.

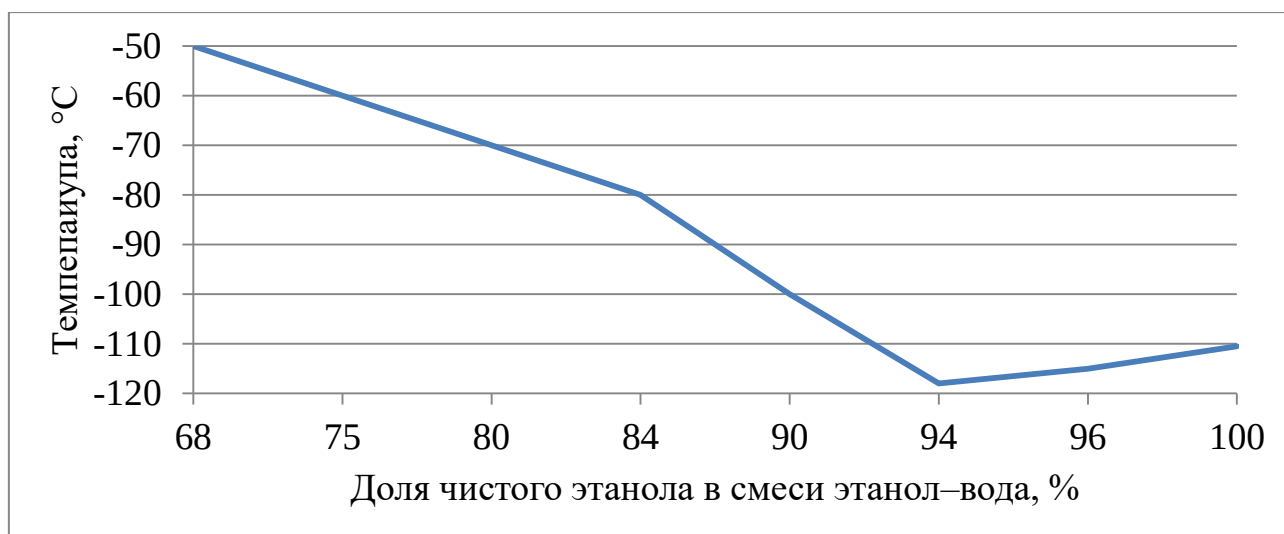


Рисунок 2 – Зависимость температуры затвердевания этанола от объемной доли этанола в смеси этанол-вода [81]

Для сравнения скрытой теплоты плавления веществ за опорное значение была принята скрытая теплота плавления ртути, которая составляет 2300 Дж/моль [9]. Как показано в разделе 1.2, по результатам нескольких крупных международных сличений протяженность плато реализации ТТР, которое сообщали участники, составляло в среднем от 6 до 20 ч. Эта характеристика зависит от большого количества различных физических характеристик, в том числе от количества вещества в ампуле, состава примесей, методики реализации, технологии инициации начала процесса и т.д. Скрытая теплота плавления Хе приблизительно равна теплоте плавления ртути, что позволяет предполагать о соизмеримой протяженности плато.

Изотопный состав Хе в значительной степени зависит от метода добычи. Коммерчески доступный Хе добывается из криптон-ксенонового концентрата, который в свою очередь добывается дистилляцией из воздуха и состоит из ^{124}Xe (0,096%), ^{126}Xe (0,090%), ^{128}Xe (1,92%), ^{129}Xe (26,44%), ^{130}Xe (4,08%), ^{131}Xe (21,18%), ^{132}Xe (26,89%), ^{134}Xe (10,44%), ^{136}Xe (8,87%) [82]. В [83] приведены результаты сравнения реализаций тройной точки Хе с 80% содержанием ^{136}Xe и с природным Хе (без контроля изотопного состава). По результатам

эксперимента наклон плато с природным Хе составлял 0,3 мК, в то время как эксперимент с заполнением 80% ^{136}Xe показал отрицательный результат с наклоном наиболее «плоского» участка плато в 80 мК. В [84] предложен метод оценки изотопного состава Хе. Как показано ранее, изотопы ^{124}Xe , ^{126}Xe и ^{128}Xe в природном Хе не превышают 2%, поэтому их влияние на температуру тройной точки не может быть значительным, из чего следует, что стоит учитывать семь остальных изотопов, влияние которых максимально может достигать 1,26 мК для композиции изотопов от 100% ^{129}Xe до 100% ^{136}Xe . На практике состав природного Хе достаточно стабилен, а изменение даже на 2% двух основных изотопов ^{129}Xe и ^{132}Xe по оценке авторов приведет к отклонению всего в 0,003 мК. Такой результат приводит к выводу, что важнее оценивать влияние примесей, нежели влияние изотопного состава, в случае применения природного Хе.

Первые исследования влияния примесей проводились с применением адиабатического калориметра с объемом ампулы 64 мл и образцами Хе различных поставщиков [85]. Чистота всех образцов веществ была 3N. Результаты по четырем из шести образцов имели сходимость реализуемой температуры 0,45 мК при воспроизводимости 0,25 мК. Такой результат показывает, что в ампулах небольшого объема с применением Хе даже невысокой чистоты (3N) возможно получать воспроизводимость порядка 0,25 мК. Оценка первой криоскопической константы была дана в [84], которая составляет 0,0107 1/К. Такое значение соответствует наклону кривой ликвидуса на 0,093 мК на каждые 10^{-6} доли примеси в Хе. В экспериментальной части [84] содержатся результаты для шести образцов Хе различной чистоты, вплоть до 99,99999% (7N). Оценка зависимости кривой ликвидуса от концентрации примесей не подтвердилась. По результатам был сделан вывод, что значительное влияние на температуру тройной точки оказывает объемная доля криптона (до 0,037 мК на каждые 10^{-6} доли). В связи с высокой востребованностью в очистке Хе от Kr для исследований темной материи, новые методы очистки позволяют очищать Хе до содержания Kr до 10^{-12} доли

[78]. Такие разработки сделали коммерчески доступным Хе с содержанием Кг до 10^{-7} , что позволило отдельно исследовать влияние этой примеси на температуру тройной точки [19]. В работе особое внимание было уделено пониженной концентрации криптона (менее $0,05 \text{ млн}^{-1}$) в образце Хе, наклон плато составил 0,5 мК на участке от 45% до 100%.

Основным источником неопределенности, выделенным в современных исследованиях [19, 84, 86], является неопределенность по типу А, связанная с воспроизводимостью температуры тройной точки Хе, которая достигает 0,1 мК, как показано в сводной таб. 4. Анализ результатов этих исследований также подтверждает, что, не смотря на более высокую чистоту образца Хе в ампуле, более высокое содержание криптона дает значительное увеличение составляющей неопределенности [86]. Все исследования проводились исключительно в адиабатических калориметрах с объемом вещества до 65 мл, пригодных только для работы с капсульными ЭТС. Протяженность плато достигает 40 ч с наклоном кривой плавления до 0,5 мК [19] и до 20 ч с наклоном кривой плавления до 0,3 мК [86]. Стандартная неопределенность реализации температуры тройной точки Хе не превышает 0,111 мК.

Анализ интерполяционных уравнений для диапазона от 13,8033 К до 273,16 К с применением тройной точки Хе, показал эффективность этой реперной точки для уменьшения неединственностей 1–го и 3–го типов [18]. Рассматривались четыре поддиапазона градуировки, которые подходят для интерполяции с применением капсульных ЭТС, из них только один с применением стержневых ЭТС. Применение тройной точки Хе уменьшит неединственность 3–го рода в области 200 К на 25%, а неединственность 1–го рода уменьшит на всем диапазоне от 13,8033 К до 273,16 К, в среднем, на 45%.

Таблица 4 – Бюджет источников неопределенностей реализации тройной точки Xe , u , все значения приведены в мК

Источник неопределенности	NRC [84]	INRiM [19]	NRC [86]	INRiM [86]
Воспроизводимость	0,048	0,100	0,057	0,058
Стабильность термометра	0,010	0,010	0,010	0,010
Химические примеси	0,002	–	0,084	0,002
Изотопный состав	0,002	–	0,002	0,002
Определение значения тройной точки	0,010	0,025	0,030	0,015
Гидростатический эффект	0,022	0,007	0,005	0,022
Теплоотвод	0,010	–		
Самонагрев термометра	0,007	0,006	0,006	0,006
Погрешность моста сопротивления	0,013	–	0,025	0,025
Опорный резистор	0,002	–		
Влияние ТТВ	0,050	–	–	–
Электрический шум	–	0,0015	0,0015	0,0015
Калориметр	–	0,035	0,015	0,015
Суммарная стандартная неопределенность	0,076	0,110	0,111	0,71

Примечание: NRC – National Research Council, Канада; INRiM – Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica, Италия.

1.3.2 Анализ характеристик реализации тройной точки гексофторида серы

Гексофторид серы SF_6 относится к тяжелым газам, при нормальных условиях практически не проявляет никакого запаха, вкуса или цвета, наиболее широко, применяется в электротехнике и электронике [87].

На данный момент температуре тройной точки SF_6 присвоено значение температуры минус $49,596\text{ }^{\circ}\text{C}$ [76], которая воспроизводится при давлении $231,429\text{ кПа}$ [87]. Отношение плотности жидкой фазы при температуре тройной точки к плотности газа при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 300 [87]. Скрытая теплота плавления вещества составляет 5280 Дж/моль [88]. Параметры критической точки газа составляют: температура $45,56\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление $3,755\text{ МПа}$,

плотность $0,742 \text{ г/см}^3$ [87]. Анализ физических свойств SF_6 показывает, что температуру тройной точки можно реализовывать как в спиртовых термостатах, так и в адиабатических калориметрах. Скрытая теплота плавления SF_6 в два раза больше чем у ртути, что может позволить получить плато большей протяженностью.

Производится SF_6 путем прямого смешения жидкой фазы серы и газообразного фтора. Недостатком является образование других композиций фтора и серы, которые дополнительно необходимо вычищать из основного вещества [89].

Теоретическая оценка показывает значительную зависимость температуры тройной точки SF_6 от изотопного состава [16]. Природный SF_6 содержит следующие изотопы серы [90]: ^{32}S (95,041%), ^{33}S (0,749%), ^{34}S (4,196%), ^{36}S (0,015%). С учетом пренебрежения влияния изотопа ^{36}S , как незначительного, изменение температуры тройной точки SF_6 может меняться из-за различных вариаций содержания изотопов ^{32}S , ^{33}S и ^{34}S от минус 0,022 мК до 1,223 мК [16].

Наравне с примесями и изотопным составом значительное влияние на наклон кривой плато плавления при реализации тройной точки SF_6 оказывает методика ее реализации. Специальный тепловой режим позволяет увеличить «плоскую» часть плато, а значит и его протяженность, с 69 до 110 часов [91]. Методика, предложенная авторами статьи, предполагает сначала быстрый расплав до $\approx 50\%$ твердой фазы вещества в ампуле, затем повторную заморозку ампулы и последующую классическую реализацию.

Для реализации тройной точки SF_6 основным источником неопределенности, выделенным в современных исследованиях [17, 20, 91], является неопределенность по типу В, связанная с составом химических примесей в образцах SF_6 , как показано в сводной таб. 5. Как видно из таб. 5, оценка влияния химических примесей варьируется от 0,138 до 0,410 мК, что связано с методом оценки. Например, в работе [91] приведены результаты для образцов SF_6 чистотой 99,9992% (5N2) и применялся метод оценки примесей

ОМЕ [69], а в работе [20] образцы чистотой 99,999% (5N), однако оценка влияния химических примесей почти в 3 раза меньше, так как влияние примесей оценивалось методом суммирования оценки индивидуального влияния отдельных примесей [69]. В исследованиях представлены как результаты измерений в ампулах пригодных для капсульных ЭТС, так и для стержневых ЭТС [20]. Объем образцов вещества в жидкой фазе в ампулах типа адиабатического калориметра достигает 65 мл, а в погружных ампулах до 580 мл. Протяженность плато достигает 110 ч с наклоном кривой плавления до 0,3 мК [91]. Стандартная неопределенность реализации температуры тройной точки SF_6 не превышает 0,489 мК. Применение тройной точки SF_6 не окажет значительного влияния на изменение неединственностей 1-го и 3-го типов [92].

Таблица 5 – Бюджет источников неопределенностей реализации тройной точки SF_6 , и , все значения приведены в мК. (a) – исследования в адиабатическом калориметре, (i) – исследования в погружной ампуле

Источник неопределенности	NRC (a) [17]	NIST (a) [20]	NIST (i) [20]	NMIJ (a) [91]
Воспроизводимость	–	–	–	0,004
Стабильность термометра	0,010	0,024	0,021	0,008
Химические примеси	0,410	0,138	0,138	0,363
Изотопный состав	0,001	–	–	–
Определение значения тройной точки	0,027	0,002	0,011	0,010
Гидростатический эффект	0,076	0,11	0,11	0,074
Теплоотвод	–	–	0,05	–
Самонагрев термометра	0,018	0,058	0,058	0,011
Погрешность моста сопротивления	0,013	0,032	0,032	0,010
Опорный резистор	0,002	–	–	0,026
Влияние ТТВ	0,050	0,078	0,078	0,142
Калибровка термометра	0,232	0,25	0,25	0,349
Неединственность 1-го,3-го типа	0,053	–	–	0,010
Калориметр	0,023	0,065	–	0,022
Ошибка экстраполяции	–	0,106	0,106	–
Суммарная стандартная неопределенность	0,489	0,35	0,35	0,53

Примечание: NRC – National Research Council, Канада; NIST – National Institute of Standards and Technology, США; NMIJ – National Metrology Institute of Japan, Япония.

1.3.3 Анализ характеристик реализации тройной точки диоксида углерода

Диоксид углерода не является редким газом, при нормальных условиях практически не проявляет никакого запаха, вкуса или цвета [93].

На данный момент температуре TTCO_2 присвоено значение температуры минус $56,558\text{ }^{\circ}\text{C}$ [76], которая воспроизводится при давлении 518 кПа [79]. Отношение плотности жидкой фазы при температуре тройной точки к плотности газа при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 825 [79]. Скрытая теплота плавления вещества составляет 8400 Дж/моль [80]. Параметры критической точки газа составляют: температура $31,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление $7,36\text{ МПа}$, плотность $10,63\text{ г/см}^3$ [80]. Производится CO_2 путем дистилляции или в качестве продукта горения. Анализ физических свойств CO_2 показывает, что температуру тройной точки можно реализовывать как в спиртовых термостатах, так и в адиабатических калориметрах. В жидкой фазе, при комнатной температуре (от 20 до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$), вещество содержится при превышении давления выше критической точки, что вносит дополнительные требования и ограничения к моделированию и построению ампулы. CO_2 обладает крайне высокой теплотой плавления, в четыре раза больше чем у ртути, что должно позволить получить плато значительно большей протяженностью.

Оценка влияния изотопного состава проводилась исключительно аналитическим методом и показала незначительное влияние на температуру тройной точки [16]. Природный углерод содержит следующие изотопы [90]: ^{12}C ($98,892\%$) и ^{13}C ($1,108\%$). Природный кислород содержит следующие изотопы [90]: ^{16}O ($99,762\%$), ^{17}O ($0,036\%$) и ^{18}O ($0,200\%$). В связи с низким содержанием изотопа ^{17}O его влияние не оценивалось. Предельные отклонения температуры

TTCO_2 из-за ожидаемых изменений в изотопном составе могут быть в диапазоне от минус 0,023 до 0,051 мК [16].

Объем примесей в образце CO_2 значительно коррелирует с понижением температуры тройной точки. Отклонение температуры TTCO_2 между двумя образцами чистотой 99,99% (4N) и 99,998% (4N8) составляет 13 мК, а отклонение между 99,998% (4N8) и 99,999% (5N) составляет 1,5 мК [23].

При реализации TTCO_2 основными источниками неопределенности, выделенными в современных исследованиях [15, 94, 95], являются неопределенности по типу В, связанные с калибровкой применяемых для измерения ЭТС а так же теплоотвод, как показано в сводной таб. 6. Как видно из таб. 6, составляющая, связанная с калибровкой ЭТС, составляет от 0,241 до 0,341 мК. Теплоотвод может иметь значительный эффект, в случае если применяется погружная ампула без удлиненного термометрового канала [95]. В исследованиях представлены не только результаты измерений в ампулах пригодных для стержневых ЭТС, но и с разными методами реализации для такой ампулы: с применением спиртового криостата и в «квази-адиабатической» среде [96]. Применение такого метода является значительно менее эффективным, протяженность плато меньше в 10 раз по сравнению с реализацией в спиртовом термостате, а наклон достигает 200 мК [96]. Объем образцов вещества в жидкой фазе в ампуле типа адиабатического калориметра составляет 14 мл, а в погружных ампулах до 575 мл. Протяженность плато составляет 200 ч с наклоном кривой плавления до 0,2 мК [95]. Стандартная неопределенность реализации температуры TTCO_2 не превышает 0,415 мК. Применение TTCO_2 позволит уменьшить неопределенность градуировки на 31% [97].

Таблица 6 – Бюджет источников неопределенностей реализации TTCO_2 , и, все значения приведены в мК. (а) – исследования в адиабатическом калориметре, (i) – исследования в погружной ампуле

Источник неопределенности	NMIJ (a) [15]	VNIIM (i) [94]	NIM (i) [95]
Воспроизводимость	0,022	0,093	–
Стабильность термометра	0,008	–	–
Химические примеси	0,164	0,130	0,041
Изотопный состав	0,014	0,043	0,009
Определение значения тройной точки	0,005	–	0,021
Гидростатический эффект	0,005	0,027	0,106
Теплоотвод	–	–	0,155
Самонагрев термометра	0,006	0,016	–
Погрешность моста сопротивления	0,010	0,020	–
Опорный резистор	0,026	0,002	–
Влияние ТТВ	0,147	0,033	–
Калибровка термометра	0,341	0,241	–
Неединственность 1–го,3–го типа	0,075	–	0,024
Установка	0,013	–	0,014
Суммарная стандартная неопределенность	0,415	0,296	0,191

Примечание: NMIJ – National Metrology Institute of Japan, Япония, VNIIM – ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», Россия; NIM – National Institute of Metrology, Китай.

1.3.4 Обоснование выбора вещества из перечня вторичных реперных точек МТШ–90 в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С

Анализ разделов 1.3.1 – 1.3.3 показал и подтвердил, что все три вещества по представленным результатам потенциально могут быть использованы в качестве замены реперной точки ртути, поэтому необходимо провести комплексный анализ и выявить вещество позволяющее выполнить все требования, представленные в разделе 1.2.

Для уменьшения неединственностей шкалы лучшим веществом является Хе. Применение этого вещества позволит уменьшить неединственности 1–го и 3–го типов в среднем на 30% по сравнению с действующими значениями [18]. Применение SF_6 не позволит уменьшить неединственности шкалы [92]. Исследований по влиянию TTCO_2 на неединственности шкалы нет, однако, результаты исследований приведенные в [97], подтверждают уменьшение неопределенности градуировки с применением этой точки на 30%.

Вариативность методов, представленных в публикациях по теме тройной точки Хе, ограничена всего одним методом с применением адиабатического калориметра, что также отмечалось различными исследователями [5, 18, 35]. Как показано в разделе 1.3.1. температура тройной точки Хе является ограничением для применения спиртовых термостатов и ампул пригодных для калибровки стержневых ЭТС, что не позволит выполнить требование 3, приведенное в разделе 1.2 Тройные точки CO_2 и SF_6 являются пригодным как для реализации в адиабатическом калориметре [15, 91], так и в погружной ампуле [20, 95].

Необходимому условию протяженности плато не менее 24 ч удовлетворяют все три вещества, однако, наибольшую протяженность плато позволит достичь ампула с CO_2 до 200 ч с наклоном кривой плавления не более 0,2 мК [95]. Ампула с SF_6 позволит достичь в двое меньшего по протяженности плато и наклоном кривой плавления до 0,3 мК [91]. Меньшую протяженность позволит получить ампула с Хе, при этом также наблюдается обратная корреляция между протяженностью и наклоном [86].

Бюджеты неопределенности, приведенные в таб. 4 – 6, различаются по составу источников по причине различного подхода к оценке источников неопределенностей. Так, например, во всех публикациях по исследованиям Хе не приведены неопределенности связанные с калибровкой ЭТС и влиянию неопределенностей 1–го и 3–го рода, которые приводятся для других веществ и вносят значительный вклад в бюджет. Оценка проводилась расчетом

суммарной стандартной неопределенности без учета таких неопределенностей по формуле:

$$u = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_i^2} \quad (2)$$

где u – суммарная стандартная неопределенность, мК;

u_i – составляющая стандартной неопределенности, мК;

Все учтенные составляющие бюджетов неопределенностей и соответствующие им значения для каждого вещества приведены в таб. 7.

Таблица 7 – Бюджеты источников неопределенностей для Xe, SF₆, CO₂, и, все значения приведены в мК.

Источник неопределенности	Xe	SF ₆	CO ₂
Воспроизводимость	0,066	0,004	0,058
Стабильность термометра	0,010	0,016	0,008
Химические примеси	0,029	0,262	0,112
Изотопный состав	0,002	0,001	0,022
Определение значения тройной точки	0,020	0,013	0,013
Гидростатический эффект	0,014	0,093	0,046
Теплоотвод	0,010	0,050	0,155
Самонагрев термометра	0,006	0,036	0,011
Погрешность моста сопротивления	0,021	0,022	0,015
Опорный резистор	0,002	0,014	0,014
Электрический шум	0,002	0,037	0,014
Калориметр	0,022	0	0
Суммарная стандартная неопределенность	0,083	0,289	0,208

Из таб. 7 видно, что при коэффициенте охвата $k = 2$ Расширенная неопределенность реализации тройной точки SF₆ превысит 0,5 мК, что не позволит выполнить требование 5, приведенное в разделе 1.2. Суммарная стандартная неопределенность реализации тройной точки Xe меньше в 2,5 раз по сравнению с суммарной стандартной неопределенностью при реализации с ТТСО₂, однако, необходимо обратить внимание на составляющие, связанные с теплоотводом и химическими примесями. Меньшее значение при оценке

влияние теплоотвода при реализации тройной точки Хе связано с тем, что для этого вещества нет результатов с погружными ампулами. Теплоотвод от адиабатического калориметра, который по размерам почти в 10 раз меньше, будет так же значительно меньше.

Современные разработки в области темной материи подтолкнули к развитию методов очистки Хе и отдельной фильтрации Кг [78]. Дополнительно была произведена оценка доступности высокочистых сжиженных газов, производимых в Российской Федерации. Анализ рынка показал, что Хе доступен с чистотой вплоть до 99,9999% (6N), что на порядок ниже, чем у образцов, представленных в исследованиях [19, 84, 86]. Также важно отметить, что такая чистота предлагается без учета критичной примеси Кг [86] и ряда других примесей. Предлагаемый отечественными поставщиками CO_2 относится к уровню чистоты 99,999% (5N), однако, такая чистота учитывает все примеси.

На основе проведенного анализа показано, что применение TTCO_2 позволит:

1. применить нетоксичное, безопасное для окружающей среды вещество;
2. применять погружную ампулу пригодную для градуировки как капсульных, так и стержневых ЭТС;
3. реализовывать плато протяженностью больше 24 ч;
4. реализовывать реперную точку с расширенной неопределенностью не превышающей неопределённость реализации реперной точки ртути (0,5 мК);
5. Для уменьшения неединственностей шкалы TTCO_2 не является лучшей, однако это в большей степени зависит от расположения температуры тройной точки на шкале [41]. Температура TTCO_2 ниже температуры тройной точки Нг, что в потенциально уменьшит влияние неединственностей шкалы;
6. Внедрение TTCO_2 при замене реперной точки Нг не потребует замены аппаратуры для реализации реперных точек, что так же выделялось одной из проблем при введении новых шкал в разделе 1.1 [34]. Суммируя результаты анализа можно сделать вывод, что TTCO_2 является лучшим веществом—кандидатом для исследования на замену реперной точки ртути.

Выводы по главе 1

Проведенный анализ состояния международной температурной шкалы после переопределения кельвина показывает, что переопределение не оказывает непосредственного влияния на статус МТШ–90. На основе анализа состояния метрологического обеспечения единицы температуры контактными методами в соответствии с МТШ–90 в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С выявлено, что замена реперной точки ртути позволит отказаться от применения токсичного вещества, потенциально уменьшить неединственности шкалы и связанную с ней неопределенность градуировочной характеристики ЭТС.

Сравнительное рассмотрение вторичных реперных точек МТШ–90 и результатов исследований веществ-кандидатов наглядно демонстрирует перспективность выбора тройной точки CO₂ для замены реперной точки ртути. Выполненный анализ позволяет поставить цель и задачи диссертационного исследования.

Целью диссертационной работы является уменьшение неопределенности градуировочной характеристики стержневых эталонных платиновых термометров сопротивления в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С посредством реализации тройной точки диоксида углерода при отказе от применения реперной точки ртути.

Задачами исследования выделены:

1. Анализ состояния метрологического обеспечения измерения температуры контактными методами и перечня вторичных реперных точек МТШ–90 в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С;

2. Теоретическое обоснование реализации ТТСО₂ с применением погружных ампул пригодных для градуировки стержневых ЭТС, моделирование процессов воспроизведения ТТСО₂, обеспечивающих протяженности плато не менее 24 ч, и оценка бюджета неопределенностей модели реализации ТТСО₂;

3. Разработка и обоснование принципов построения и изготовления ампулы для реализации TTCO_2 ;
4. Экспериментальное исследование методов и средств реализации TTCO_2
5. Установление значения температуры TTCO_2 в соответствии с МТШ–90 и определение термодинамической температуры TTCO_2 ;
6. Разработка, обоснование и подтверждение основных положений методики передачи единицы температуры в диапазоне от минус $189,3442\text{ }^\circ\text{C}$ до $0,01\text{ }^\circ\text{C}$ в соответствии с МТШ–90 с применением ампулы TTCO_2 .

Глава 2. Теоретическое обоснование метода реализации тройной точки диоксида углерода в криостатах для измерения температуры фазового равновесия

2.1 Выбор метода и принципов построения установки для реализации тройной точки диоксида углерода

На основе анализа, проведенного в главе 1, был выбран CO_2 , как исследуемое вещество для новой реперной точки, которая будет воспроизводиться реализацией тройной точки. Реализации тройной точки возможна на базе двух методов, как с применением адиабатического калориметра, так и с применением ампул, погружаемых в жидкостный термостат, поэтому первым шагом является выбор метода реализации.

Традиционно установки типа «адиабатический калориметр» в основном применяются для реперных точек H_2 , N_2 , O_2 , Ar . На рис. 3 приведена схема типовой такой установки. Установка имеет многослойную структуру [98]. Внешний слой 9 является изоляцией между стенками из нержавеющей стали, выполненной из полиуретановой пены или в виде вакуумного зазора между стенками установки. Внешний слой 9 является изоляцией между стенками из нержавеющей стали, выполненной в виде вакуумного зазора между стенками установки, для уменьшения подводимого тепла в систему. Внутренняя стенка внешнего слоя изоляции 9 образует резервуар для жидкого азота 8 и газообразного азота 7, который заливается в установку через канал 5. Давление в резервуаре контролируется при помощи манометра 3 и клапана контроля давления 4. В жидкий азот погружена ампула 10, заполненная аргоном или другим газом. Между ампулой 10 и жидким азотом 8 имеется дополнительный слой внутренней изоляции 9. Термометровый канал 6 проходит напрямую извне конструкции через резервуар с азотом 7 и 8 в ампулу с газом 10. Гелий из баллона 2 подается в термометровый канал 6 через канал 1 для того, чтобы содержание других газов и, в частности, водорода в ампуле не привело к

конденсации. Температура в резервуаре задается изменением давления, который понижает или повышает температуру кипения жидкого азота. Ампулы таких установок в длину не превышают 100 мм [10], что не достаточно для стержневых ЭТС, поэтому целесообразно рассматривать адаптированные под стержневые ЭТС установки на основе адиабатического калориметра в азотной ванне [10].

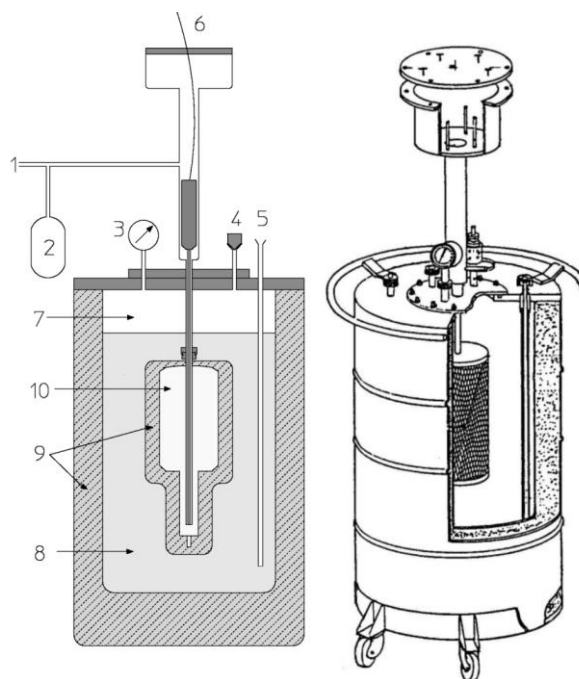


Рисунок 3 – Типовая конструкция адиабатического калориметра для реализации тройных точек для стержневых ЭТС

Метод реализации температуры фазовых переходов или равновесия с применением погружаемых ампул широко применяется в области контактной термометрии для воспроизведения температуры реперных точек металлов и ТТВ. Для реализации таким методом применяется два независимых элемента: ампула и аппаратура для воспроизведения и поддержания требуемой температуры, обычно термостаты или печи. На рис. 4 приведена схема типовой погружаемой ампулы. Ампула имеет внешнюю оболочку 2. В ампулу помещается графитовый тигель 3, который заполнен высокочистым металлом 4. Пространство между оболочкой 2 и тиглем 3 заполнено инертным газом, для предотвращения окисления. В центре ампулы находится термометровый канал

5, который является частью оболочки 2 и позволяет погрузить термометр для измерения температуры фазового перехода металла 4 в тигле 3. Графитовый тигель 3 применяют для того, чтобы предотвратить разрушение кварцевой оболочки металлом, поэтому ампула ТТВ имеет только оболочку 4, которая заполнена водой и водяным паром, и термометровый канал 5

Преимуществом адиабатического калориметра является возможность реализовывать низкотемпературные реперные точки ниже минус 150 °С [80], задавая значения температуры, близкие к температуре тройной точке. TTCO_2 (минус 56,558 °С) воспроизводится при более высоких температурах и удовлетворяет требованиям к температурному диапазону спиртовых жидкостных криостатов.

Основным преимуществом ампул погружного типа является большой объем вещества и, как следствие, глубина погружения термометра в измеряемую среду достаточна для применения стержневых ЭТС, что является одним из требований, определенных в разделе 1.3.4.

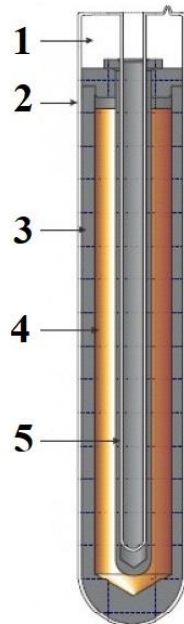


Рисунок 4 – Типовая конструкция погружаемой ампулы фазовых переходов

Анализ двух методов реализации TTCO_2 позволяет сделать вывод о преимуществе использования погружных ампул, что, в свою очередь, требует построения модели реализации TTCO_2 , подтверждающей возможность

обеспечения единства измерений температуры в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С при замене реперной точки ртути и соблюдение следующих требований:

1. Габаритные размеры ампулы должны соответствовать габаритам рабочей зоны серийно выпускаемых спиртовых криостатов в Российской Федерации, обеспечивающих воспроизведения и поддержания температуры вплоть до минус 60 °С;

2. Термостат должен обеспечивать неравномерность температурного поля в рабочем пространстве не более $\pm 0,01$ °С в диапазоне от минус 50 °С до минус 60 °С;

3. Оболочка ампулы должна выдерживать нагрузку более 7,4 МПа [80];

4. Глубина погружения термометра должна быть не менее 300 мм [40];

5. Высота столба жидкого CO_2 в ампуле относительно дна термометрового канала не менее 100 мм [41];

6. Перепад температуры по высоте не должен превышать 0,5 мК на высоте ЧЭ [41];

7. Протяженность плато – не менее достигаемой в ампуле ртути, то есть, как показано в разделе 1.2 – 24 часа;

8. Оцениваемая теоретическая расширенная неопределенность ($k = 2$) реализации TTCO_2 должна быть не более 0,5 мК.

2.2 Построение модели статического состояния оболочки ампулы реперной точки и расчет параметров ампулы

Выполненный анализ ФГИС АРШИН, а так же продукции основных поставщиков аппаратуры для поддержания требуемой температуры показывает, что единственным термостатом, удовлетворяющим требованиям приведенным в разделе 2.1, являются термостат ТПП–1, модификация ТПП–1.3 производства ООО «ИзТех» [99]. Основные метрологические и технические характеристики приведены в таб. 8. Метрологические характеристики указаны для спирта в качестве рабочей жидкости.

Таблица 8 – Метрологические и технические характеристики термостата ТПП–1.3

Наименование характеристики	Значение
Диапазон воспроизводимых температур, °С	от –60 до +5
Нестабильность поддержания температуры, °С	±0,01
Неравномерность температурного поля в рабочем пространстве, не более, °С: на глубине от 10 до 30 мм на глубине от 30 до 450 мм	±0,01 ±0,01
Время выхода на рабочий режим, не более, мин	240
Объем заливаемого теплоносителя, при 20 °С, л	8
Диаметр рабочей зоны, мм	100
Глубина рабочей зоны, мм	460

По таб. 8 видно, что рабочий объем представляет собой цилиндр диаметром 100 мм и глубиной 460 мм. Термостат ТПП–1.3 является переливным термостатом, что означает, что внутри термостата содержится замкнутый контур движение, по которому обеспечивается насосом, который создает циркуляцию жидкости по направлению снизу вверх до краев, затем рабочая жидкость стекает снаружи трубы рабочего объема. Таким образом, для обеспечения заявленного перепада температуры по высоте, диаметр ампулы должен быть значительно меньше 100 мм. Глубина рабочей зоны 460 мм позволяет обеспечить глубину погружения термометра более 300 мм, более

того увеличить высоту ампулы, в случае если необходимо компенсировать объем CO_2 из-за уменьшения диаметра ампулы.

По виду типовой ампулы на рис. 4 видно, что ампула имеет цилиндрическую форму с плоским торцом сверху и полусферическим дном. Ампулы ТТВ отличаются по форме тем, что оба торца имеют форму полусферы. В связи с тем, что CO_2 , как и вода не вступает во взаимодействие с конструкционными материалами, нет необходимости дополнительно помещать CO_2 в тигель. Скругление торцов делает форму ампулы более обтекаемой, что может позволить улучшить равномерность распределения температуры, с учетом того, что ТПП–1.3 является переливным. Принимая во внимания подобие CO_2 и воды, а также что в отличие от ампул реперных точек металлов в ампуле ТТВ так же реализуется тройная точка, было принято решение за основу взять структуру ампулы ТТВ.

В качестве основного материала для оболочки ампулы необходимо выбрать материал, который позволит обеспечить и поддерживать герметичность при нагрузке более 7,4 Мпа, не вступает в химическое взаимодействие с CO_2 , не привносит дополнительных примесей и не подвержен коррозии. Такими материалами могут быть кварцевое стекло, керамика (например, оксид алюминия) или нержавеющая сталь. Применение керамики невозможно по технологическим причинам. После заполнения веществом ампулу необходимо герметизировать, обычно это делается размягчением (под действием высокой температуры) и пережатием выводного канала [79]. Для нержавеющих сталей важной является дегазация, то есть очищение материала от различных технологических газов. Содержание кремния напрямую влияет на эффективность дегазации, например, увеличение в марке стали содержание кремния с 0,15 % до 0,3 % позволяет почти на треть повысить эффективность дегазации [100]. На основе анализа ГОСТ 5632–2014 «Легируемые нержавеющие стали и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки» [101], а так же ГОСТ 5949–2018 «Металлопродукция из сталей нержавеющих и сплавов на железоникелевой основе

коррозионностойких, жаростойких и жаропрочных. Технические условия» [102] была выбрана марка стали 12X18H10T.

Решение задачи обеспечения необходимого запаса прочности и габаритных размеров взаимосвязаны, поэтому сначала необходимо провести расчет обеспечения запаса прочности, который позволит провести моделирование распределения статических нагрузок в ампуле для реализации TTCO_2 . В соответствии с ГОСТ 9941–81 «Трубы бесшовные холодно- и теплодеформированные из коррозионностойкой стали. Технические условия» [103] выбраны выпускаемые диаметры труб с соответствующими им толщинами стенок, для которых необходимо рассчитать допускаемое напряжение σ при расчетной температуре по ГОСТ 34233.1–2017 «Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность» [104] для сосудов из аустенитных сталей по формуле:

$$[\sigma] = \eta \left\{ \frac{R_{p1,0/20}}{n_T} \right\} \quad (3)$$

где η – поправочный коэффициент к допускаемым напряжениям стальных отливок;

$R_{p1,0/20}$ – минимальный условный предел текучести при остаточном удлинении 1,0 % при температуре 20 °С, МПа. Для стали 12X18H10T $R_{p1,0/20} = 276$ МПа [102];

n_T – коэффициент запаса прочности по пределу текучести, для аустенитных сталей $n_T = 1,5$ [104].

Допускаемое напряжение σ при расчетной температуре для стали марки 12X18H10T составляет 184 МПа. Допускаемое внутреннее избыточное давление $[p]$ для гладких цилиндрических труб рассчитывается по ГОСТ 34233.2–2017 «Сосуды и аппараты. Нормы и методы расчета на прочность. Расчет цилиндрических и конических обечаек, выпуклых и плоских днищ и крышек» [105] по формуле:

$$[p] = \frac{2[\sigma]\varphi_p(s-c)}{D+s-c} \quad (4)$$

где φ_p – коэффициент прочности продольного сварного шва $\varphi_p=1$;

s – исполнительная толщина стенки элемента сосуда, мм;

c – сумма прибавок к расчетным толщинам, мм. В данном случае $c=0$ мм;

D – внутренний диаметр сосуда, мм.

Результаты расчета допускаемых избыточных давлений $[p]$ для различных диаметров и толщин стенок приведены в таб. 9.

Таблица 9 – Допускаемое избыточное давление $[p]$, МПа, для гладких цилиндрических сосудов из стали марки 12X18H10T

D , мм	s , мм						
	1,5	1,8	2,0	2,2	2,5	2,8	3,0
45	12,7	15,3	17,1	18,9	21,6	24,4	26,3
48	11,9	14,3	16,0	17,7	20,2	22,8	24,5
50	11,4	13,7	15,3	16,9	19,4	21,8	23,5
51	11,2	13,5	15,0	16,6	19,0	21,4	23,0
53	10,7	12,9	14,4	15,9	18,2	20,5	22,1
54	10,5	12,7	14,2	15,6	17,9	20,1	21,6
56	10,1	12,2	13,6	15,0	17,2	19,4	20,8
57	9,9	12,0	13,4	14,8	16,9	19,0	20,4
60	9,4	11,4	12,7	14,0	16,0	18,0	19,4
63	9,0	10,8	12,1	13,3	15,2	17,1	18,4
65	8,7	10,5	11,7	12,9	14,7	16,6	17,8
68	8,3	10,0	11,2	12,3	14,0	15,8	17,0
70	8,1	9,7	10,8	11,9	13,6	15,3	16,5

Допускаемое внутреннее избыточное давление $[p]$ для полусферических днищ рассчитывалось по ГОСТ 34233.2–2017 [105] по формуле

$$[p] = \frac{2[\sigma]\varphi(s_1-c)}{R+0,5(s_1-c)} \quad (5)$$

где φ – коэффициент прочности сварных швов выполненных стыковой, вручную с одной стороны, $\varphi_p=0,9$;

s_1 – исполнительная толщина стенки днища, мм;

R – радиус кривизны в вершине выпуклого днища по внутренней поверхности, мм. Для полусферических днищ $R = 0,5D$.

Результаты расчета допускаемых избыточных давлений $[p]$ для различных диаметров и толщин полусферических днищ приведены в таб. 10.

Таблица 10 – Допускаемое избыточное давление $[p]$, МПа, для полусферических днищ из стали марки 12Х18Н10Т

D , мм	s_l , мм						
	1,5	1,8	2,0	2,2	2,5	2,8	3,0
45	20,0	24,0	26,7	29,4	33,5	37,6	40,3
48	18,7	22,5	25,0	27,6	31,4	35,2	37,7
50	18,0	21,6	24,0	26,5	30,1	33,8	36,2
51	17,6	21,2	23,6	25,9	29,5	33,1	35,5
53	17,0	20,4	22,7	25,0	28,4	31,8	34,1
54	16,7	20,0	22,2	24,5	27,9	31,2	33,5
56	16,1	19,3	21,4	23,6	26,9	30,1	32,3
57	15,8	18,9	21,1	23,2	26,4	29,6	31,7
60	15,0	18,0	20,0	22,0	25,0	28,1	30,1
63	14,3	17,1	19,0	21,0	23,8	26,7	28,7
65	13,8	16,6	18,5	20,3	23,1	25,9	27,8
68	13,2	15,9	17,6	19,4	22,1	24,8	26,5
70	12,8	15,4	17,1	18,9	21,4	24,0	25,8

Из таб. 9 и 10 видно, что для стали марки 12Х18Н10Т допускаемое избыточное давление полусферического днища до 2 раз больше, чем для цилиндрической гладкой трубы, поэтому габаритные размеры выбирались на основе допускаемых избыточных давлений труб. Запас избыточного давления для полусферических днищ может быть актуален, в случае, если по технологическим причинам необходимо сделать диаметр полусферы больше диаметра трубы.

Анализ таб. 9 показал, что для всех указанных диаметров цилиндров и соответствующих им толщинам стенок соблюдается требование по нагрузке 7,6 МПа, необходимое для содержания ампулы при комнатной температуре. В связи с этим необходимо провести анализ распределения вещества в процессе намораживания ампулы в зависимости от радиуса и возможного объема вещества. Для ампулы с дном несферической формы распределение высоты вещества в ампуле рассчитывается по формуле:

$$h_i = \frac{h_{i-1}(r_{i-1}^2 - r_k^2)\rho_L - (r_{i-1}^2 - r_i^2)h_{i-1}\rho_S}{(r_i^2 - r_k^2)\rho_L} \quad (6)$$

где h_i – высота намороженного i -го слоя, м;

h_{i-1} – высота намороженного предыдущего слоя, м;

r_i – радиус намороженного i -го слоя, м;

r_{i-1} – радиус намороженного предыдущего слоя, м;

r_k – радиус термометрового канала, принято 0,00499 м;

ρ_S – плотность твердого вещества, кг/м³;

ρ_L – плотность жидкого вещества, кг/м³.

Значения плотностей, использованных для расчёта, приведены в приложении А, а исследуемые соотношения радиусов и высоты вещества в ампуле приведены в таб. 11. Значение радиусов $R = r_0$ в таб. 11 соответствуют внутреннему радиусу ампулы, с учетом толщины стенки. Высота h_0 соответствует высоте столба полностью расплавленной жидкой фазы при температуре ТТСО₂.

Таблица 11 – Параметры ампулы

№	R , мм	h_0 , мм	h_k , мм	h_k/h_0
1	30	120	27	0,23
2	25	120	30	0,25
3	20	120	35	0,29
4	20	270	78	0,29
5	25	173	44	0,25

На рис. 5 представлены кривые распределения вещества в ампуле после перевода его в твердую фазу. По кривым видно, что уменьшение радиуса на 5 мм увеличивает соотношение высоты вещества у термометрового канала и внешней стенки h_k/h_0 , однако это приводит к значительной потере общей массы вещества. Так для радиуса стенок 30 мм это соотношение равно 0,23, для 25 мм соотношение равно 0,25 при уменьшении массы на 30%, а для 20 мм равно 0,45 при потере массы на 56%. Из этого можно сделать вывод, что целесообразно применение большего радиуса R внутренней стенки. Кривые 2 и 5, 3 и 4 имеют аналогичные радиусы, соответственно, но при массе соответствующей кривой 1. Соотношение высот h_k/h_0 соответствует кривым 2 и 3, однако само значение

h_0 значительно больше, что потребует значительного увеличения всей конструкции.

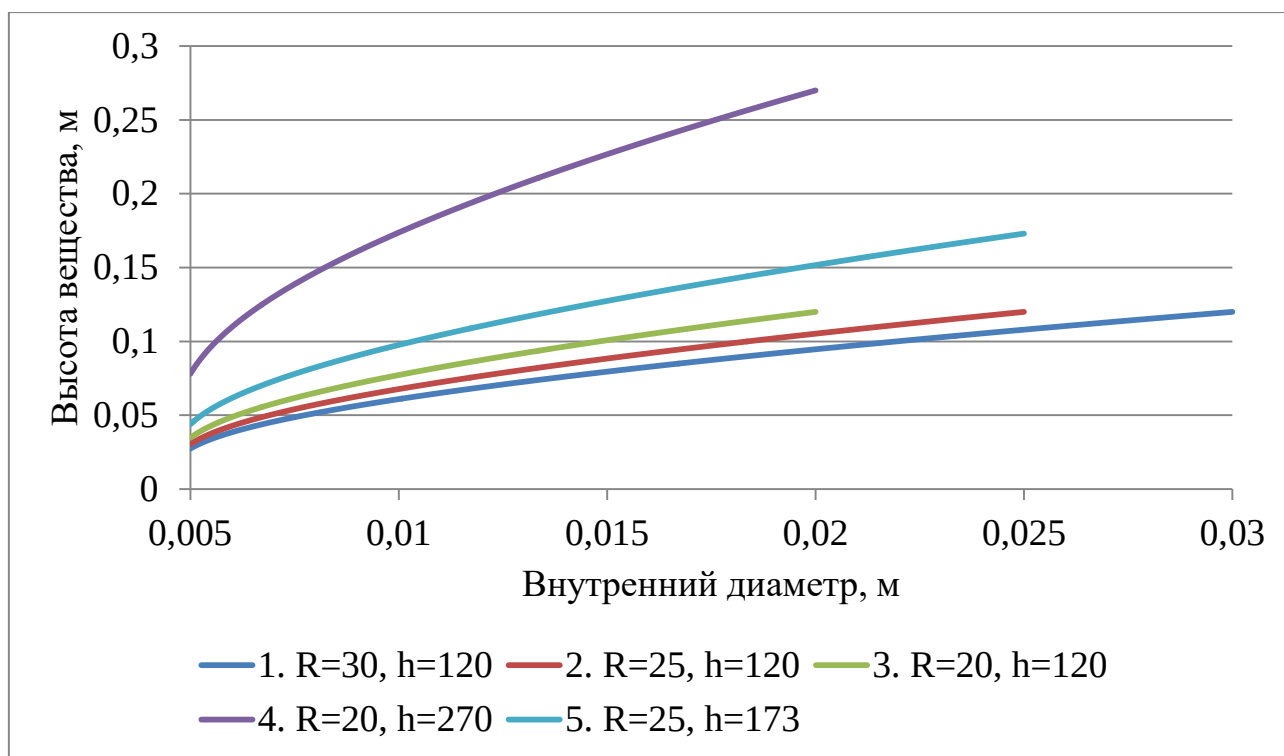


Рисунок 5 – Распределение высоты вещества в ампуле после полной заморозки

Проведенный анализ показывает, что при диаметре трубы 63 мм и исполнительной толщине стенки 1,8 мм обеспечивается запас допустимого избыточного давления равный 1,5. Полученные параметры для ампулы позволяют приступить к оценке запаса прочности всей конструкции в сборе. В связи с тем, что соотношение предела текучести нержавеющей стали и кварцевого стекла отличается более чем в пять раз, моделирование для кварцевого стекла проводилось для толщин стенки 5 мм.

Моделирование статического состояния оболочки ампулы реперной точки в сборе выполнено в программе Ansys, модуле Static Structural, методом конечных элементов. Для обеих моделей задавались три одинаковых граничных условия:

1. ускорение свободного падения, равное $9,81 \text{ м}^2/\text{с}$;
2. давление 7,6 МПа на внутренней поверхности стенки ампулы;
3. давление 0,1 МПа на внешней поверхности стенки ампулы.

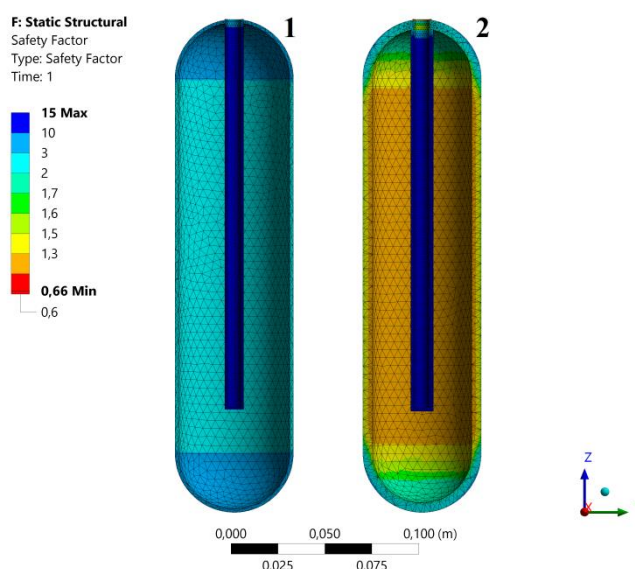


Рисунок 6 – Визуализация результатов моделирования распределения запаса прочности в ампуле. 1) 12X18H10T; 2) кварцевое стекло

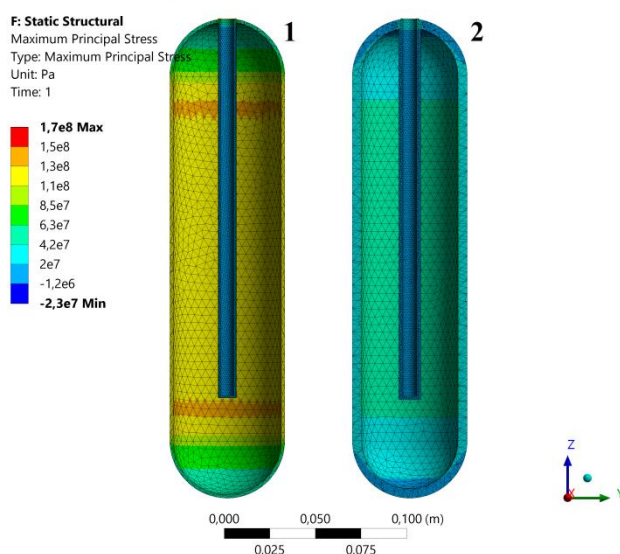


Рисунок 7 – Визуализация результатов моделирования распределения максимального напряжения в ампуле. 1) 12X18H10T; 2) кварцевое стекло

На рис. 6 и 7 приведены результаты моделирования, которые показали согласованность с расчетом для допускаемого избыточного давления нержавеющей стали, в частности наглядно показана повышенная нагрузка на цилиндрическую часть ампулы по сравнению с полусферическим дном. Согласно полученному результату моделирования цилиндрическая часть имеет более чем двойной запас прочности, а полусферическое дно тройной. При

сравнении результатов моделирования для двух материалов видно, что кварцевое стекло значительно уступает нержавеющей стали. Не смотря на десятикратное соотношение в максимальных нагрузках в ампулах, что видно по рис. 7 и обусловлено разницей в толщине стенок, запас прочности в цилиндрической части ампулы из кварца не превышает 1,3. На основании этих результатов в качестве конструкционного материала для моделирования процесса затвердевания и плавления CO_2 в ампуле реперной точки применялась нержавеющая сталь марки 12X18H10T.

Проверка необходимости скругления торцевой части проводилась с использованием программе Ansys, модуле Fluid Flow (Fluent) методом конечных элементов. Рабочая зона термостата и ампула имеют цилиндрические формы, поэтому моделируется двухмерное решение с осевой симметрией, где в центре рабочей зоны термостата ТПП–1.3 расположена ампула, а в качестве рабочей жидкости – этиловый спирт. В одном случае ампула в форме цилиндра ($D=63$ мм, $h=263$ мм), во втором случае в форме цилиндра ($D=63$ мм, $h=200$ мм) с полусферическими торцами ($D=63$ мм). Для двух случаев моделирования задавались следующие граничные условия:

1. на нижнем крае задавался входной расход 2,2 л/мин, в соответствии с паспортом ТПП–1.3;
2. постоянная температура входного потока минус 50 °С, что соответствует установленному значению на регуляторе термостата;
3. правый край является адиабатической стенкой;
4. левый край является осью симметрии;
5. начальная температура всей модели плюс 27 °С.

Для построения модели распределения температуры и потоков рабочей жидкости в криостате использовались свойства веществ, приведенные в приложении А.

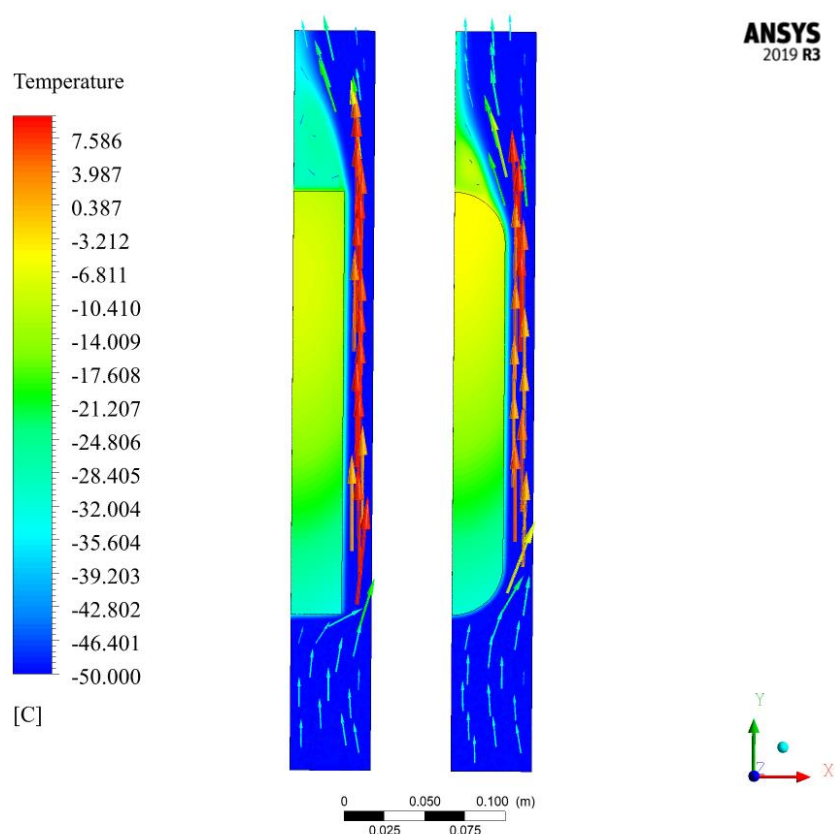


Рисунок 8 – Визуализация результатов моделирования распределения потоков спирта в криостате в зависимости от формы ампулы

Моделирование подтвердило необходимость применения полусферических торцов. На рис. 8 цветовым градиентом представлено распределение температуры в спирте и ампуле в термостате. Стрелки отражают направление потоков, а цветовой градиент стрелок отражает скорость потока. Как видно из рис. 8, из-за плоского торца снизу создается локальное уплотнение потока, которое сохраняется по всей высоте ампулы. Повышение скорости потока увеличивает теплоотвод от боковых стенок ампулы, что может сказываться на распределении температуры в ампуле в процессе фазового перехода.

CO₂ имеет существенную разницу плотности при комнатной температуре и при температуре тройной точки, что необходимо учитывать при расчете минимальной необходимой высоты конструкции ампулы. Исходя из формы

ампулы цилиндр + полусфера, объем V_{TP} , который должен быть заполнен веществом, рассчитывается по формуле:

$$V_{TP} = \frac{4}{3}\pi R^3 + h\pi R^2 \quad (7)$$

где R – радиус цилиндра и полусферы, 0,0297 м;

h – минимальная высота столба жидкости, согласно требованию раздела 2.1, 0,1 м.

Минимальный объем вещества в ампуле должен быть не менее $V_{TP}=0,000332 \text{ м}^3$. Для CO_2 при температуре тройной точки с учетом плотности $\rho=1178,46 \text{ кг/м}^3$ [80] такой объем соответствует массе $M=0,39 \text{ кг}$. При комнатной температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ такая масса вещества соответствует занимаемому объему в ампуле $V=0,000448 \text{ м}^3$ и высоте столба жидкости $h=0,16 \text{ м}$. Результаты расчетов показали, что для того, чтобы в ампуле, выбранного диаметра цилиндра получить высоту столба жидкости более 100 мм, необходимо заполнить ее веществом массой не менее $M=0,39 \text{ кг}$. Высота ампулы, с учетом паров CO_2 , должна быть не менее 200 мм.

На основе построенной модели статического состояния оболочки ампулы реперной точки и расчета параметров ампулы для определения граничных условий математического моделирования процесса затвердевания и плавления CO_2 в ампуле реперной точки определены следующие параметры ампулы:

1. в качестве материала оболочки применяется нержавеющая сталь марки 12X18H10T;
2. диаметр внутренней стенки ампулы $D=63 \text{ мм}$;
3. исполнительная толщина стенки $s_I=1,5 \text{ мм}$;
4. высота цилиндрической части 240 мм;
5. масса вещества в ампуле $M=0,42 \text{ кг}$.

2.3 Математическое моделирование процесса затвердевания и плавления диоксида углерода в ампуле реперной точки

Расчет теоретической длительности реализации TT_{CO_2} требует выполнения моделирования процесса теплообмена в трубках с кольцевым зазором с применением теории подобия и критериальных уравнений [106] и последующего решения задачи с граничными условиями третьего рода. Числа–критерии Грасгофа (Gr), Рейнольдса (Re) и Прандтля (Pr) рассчитываются по формулам [107]:

$$Gr = \frac{gl^3\beta\Delta t}{\nu^2} \quad (8)$$

где g – ускорение свободного падения, $g=9,81 \text{ м/с}^2$;

l – определяющий размер, м;

β – температурный коэффициент объемного расширения теплоносителя, $^{\circ}\text{C}^{-1}$;

Δt – разница температуры поверхности теплообмена и температуры теплоносителя, $^{\circ}\text{C}$;

ν – коэффициент кинематической вязкости теплоносителя, $\text{м}^2/\text{с}$.

$$Re = \frac{\mu l}{\nu} \quad (9)$$

где μ – скорость потока, м/с.

$$Pr = \frac{\mu C_p}{\lambda} \quad (10)$$

где C_p – удельная изобарная теплоемкость теплоносителя, Дж/кг·К;

λ – теплопроводность теплоносителя, Вт/м·К.

При анализе процесса затвердевания разница температуры поверхности теплообмена и температуры теплоносителя принимается наименьшей требуемой, равной $\Delta t=0,16 \text{ }^{\circ}\text{C}$. На основе моделирования в разделе 2.2, скорость потока между стенкой термостата и стенкой цилиндрической части ампулы

составляет $\mu=0,021$ м/с. Определяющий размер l для случая с кольцевым зазором рассчитывается, как разница между диаметром трубы рабочей зоны термостата (d_T) и внешним диаметром цилиндрической части ампулы (d_A) трубы, $l = d_T - d_A = 0,1 - 0,0637 = 0,0363$ м. При расчетах использовались физические свойства этилового спирта, приведенные в приложении А. Полученный для указанных условий критерий подобия $Re=93,11 < 2300$ свидетельствует, что поток является ламинарным. Критерий $Pe=GrPr=1,23 \cdot 10^3 \cdot 75,75 = 8,82 \cdot 10^4 \approx 1 \cdot 10^5$ указывает на то, что теплообмен в значительной степени обусловлен вязкостью теплоносителя. Коэффициент Нуссельта теплопередачи Nu при вязкостно-гравитационном режиме течения для ламинарного потока с кольцевым зазором рассчитывался по формуле [106]:

$$Nu = 0,15 Re^{0,33} Pr^{0,43} Gr^{0,1} \left(\frac{Pr}{Pr_{CT}} \right)^{0,25} \varepsilon_l \quad (11)$$

где Pr_{CT} – критерий подобия Pr , рассчитанный для температуры стенки;

ε_l – коэффициент влияния участка тепловой стабилизации.

В формуле 11 член Pr/Pr_{cm} принимался равным единице, так как перепад температур между стенкой ампулы, теплоносителем и стенкой трубы рабочей зоны термостата не превышает $0,2$ °С. Коэффициент влияния участка тепловой стабилизации определяется по таб. 12, где для отношения $l/d=0,46/0,0363=12,7$ значение $\varepsilon_l \approx 1,23$.

Таблица 12 – Зависимость участка тепловой стабилизации от определяющего размера [106].

l/d	1	2	5	10	15	20	30	40
ε_l	1,9	1,7	1,44	1,28	1,18	1,13	1,05	1,02

Коэффициент теплопередачи, рассчитанный по формуле 11, равен $Nu=10,73$.

Коэффициент теплоотдачи α рассчитывался по формуле:

$$\alpha = \frac{Nu}{l\lambda} \quad (12)$$

Коэффициент теплоотдачи, рассчитанный по формуле 12, равен $\alpha=54,8 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К}$. Для рассчитанного α можно определить время необходимое для того, чтобы перевести 100% твердой фазы в жидкую фазу. Формула для расчета необходимого времени для расплава всего CO_2 в ампуле (ожидаемая протяженность плато) основана на уравнении теплового баланса [107] и имеет вид:

$$\tau = \frac{mH_f S}{\alpha \Delta t 3600} \quad (13)$$

где τ – время для полного расплава твердой фазы CO_2 в ампуле, ч;

m – масса CO_2 в ампуле в жидкой/твердой фазе, кг;

H_f – скрытая теплота плавления CO_2 , Дж/кг;

S – площадь контакта CO_2 со стенками ампулы, м^2 ;

α – коэффициент теплоотдачи на стенке ампулы, $\text{Вт/м}\cdot^\circ\text{С}$;

Δt – перепад температуры между температурой фазового перехода и температурой этилового спирта в термостате, $^\circ\text{С}$.

При дальнейших расчетах использовалось значение массы вещества из раздела 2.2 $m=0,42 \text{ кг}$, скрытая теплота плавления указана в приложении А, перепад температуры между температурой фазового перехода и температурой этилового спирта в термостате $\Delta t=0,16 \text{ }^\circ\text{С}$, площадь контакта CO_2 со стенками ампулы рассчитывалась из площади контакта полусферы (днище ампулы) и площади контакта цилиндра по формуле:

$$S = S_c + S_s = \pi R_c h + \frac{4\pi R_s^2}{2} \quad (14)$$

где S_c – площадь цилиндрической части ампулы, м^2 ;

S_s – площадь полусферической части ампулы, м^2 ;

R_c – радиус цилиндрической части ампулы, м;

R_s – радиус полусферической части ампулы, м;

h – высота столба жидкой фазы CO_2 в ампуле, м.

Для рассматриваемого случая расчетное время для полного расплава CO_2 в ампуле составило $\tau=176$ ч. Рассчитанное значение является приближенным, в силу следующих допущений:

1. Не учитываются теплофизические свойства стенки ампулы, по причине малой толщины и низкого теплового сопротивления;

2. Модель предполагает, что все вещество плавится на границе контакта стенки ампулы и CO_2 . В действительности граница раздела фаз является динамической и удаляется от стенок ампулы (в самом начале плато плавления) к термометровому каналу (при полном завершении плато плавления). Это означает, что при удалении от стенок ампулы процесс будет зависеть еще от теплопроводности самого вещества, а при значительном удалении от стенок ампулы скорость процесса в большей степени будет описываться теплопроводностью вещества.

На основе проведенного математического моделирования процесса фазового перехода CO_2 в ампуле реперной точки подтверждена выполнимость требования из раздела 2.1 о минимальной протяженности плато не менее 24 ч, для точной оценки необходимого времени с учетом вышеуказанных допущений необходимо выполнить компьютерное моделирование процессов реализации TTCO_2 в криостате.

2.4 Моделирование процессов реализации тройной точки диоксида углерода в криостатах

Для воссоздания процесса реализации TTCO_2 и плато плавления необходимо выполнить моделирование в программе Ansys, модуле Fluid Flow (Fluent), методом конечных элементов. Геометрическая часть моделирования представлена на рис. 9. Геометрическая модель представляет собой две ампулы с габаритными размерами, приведенными в разделе 2.2. Для одной ампулы (модель (а) на рис. 9) расположение твердой фазы соответствует намораживанию вещества через термометровый канал, для второй ампулы (модель (б) на рис. 9) расположение твердой фазы соответствует намораживанию вещества со стороны внешних стенок ампулы. Процедура подготовки ампулы и намораживание вещества в ней, может значительно влиять на форму твердой фазы и, как следствие, это может сказаться в процессе реализации температуры TTCO_2 , поэтому проводилось моделирование для двух методов наморозки. В связи с тем, что модель является симметричной относительно оси вращения, выбран небольшой угол модели – 15° .

Для моделирования фазового перехода в модуле Fluid Flow (Fluent) использовались модели теплообмена (Energy), фазовых переходов (Solidification & Melting) и перемещения жидкостей (Viscous, k -epsilon). Для расчета границы фазового перехода необходимо указать параметр Mushy Zone. Этот параметр определяет соотношение тепла, которое передается при помощи теплопроводности и при помощи конвекции или вязкости. Как показано в работе [108] для фазовых переходов веществ высокой чистоты в малых объемах, этот параметр соответствует 10^5 .

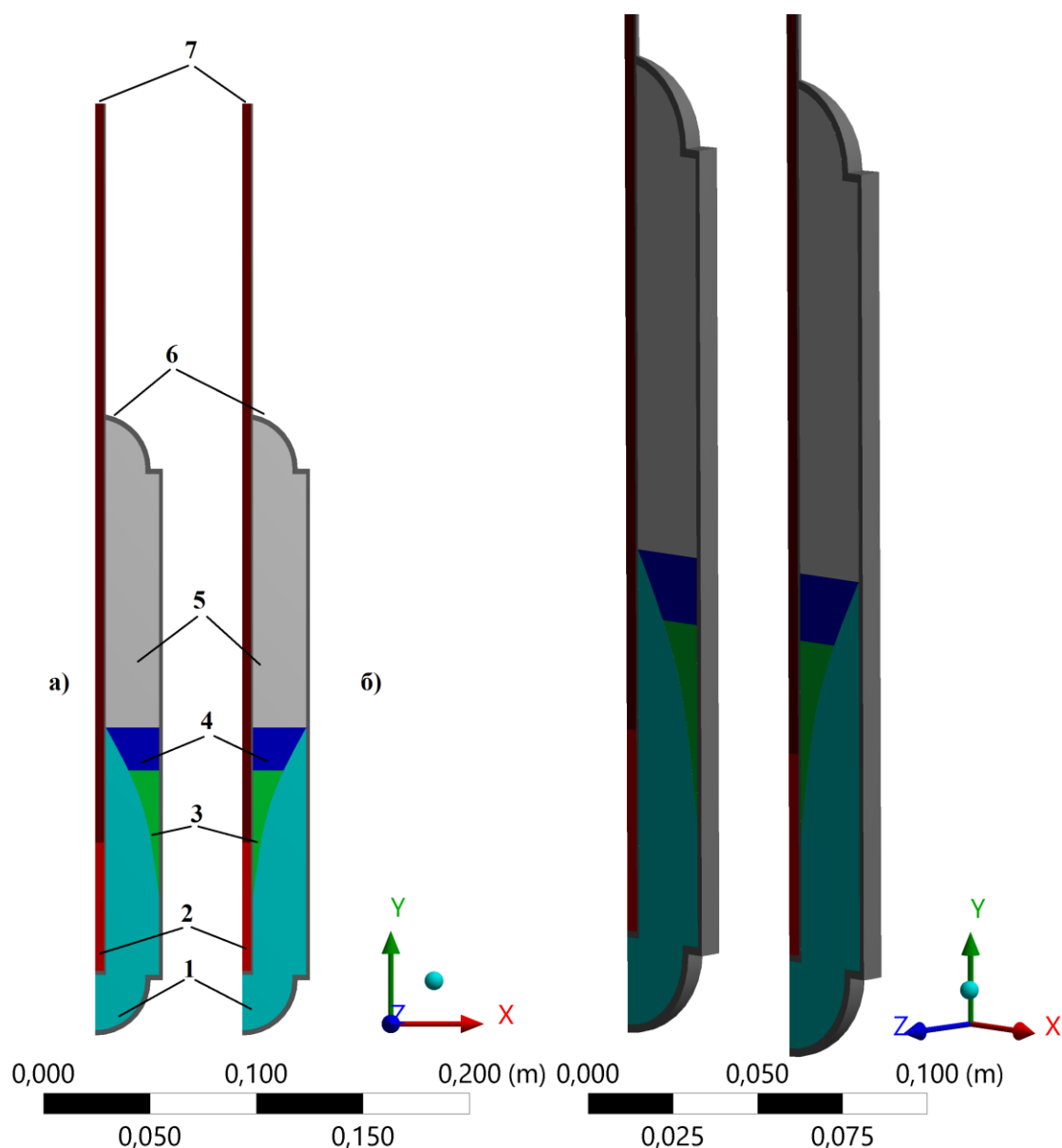


Рисунок 9 – Построение геометрических моделей ампулы TTCSO₂: а) с внутренней наморозкой, б) с внешней наморозкой. 1 – основная часть CO₂, которая переходит из твердой фазы в жидкую; 2 – ЧЭ ЭТС; 3 – жидкая фаза CO₂, которая добавляется из-за пониженной плотности жидкой фазы; 4, 5 – газообразная фаза CO₂; 6 – ампула TTCSO₂; 7 – оболочка корпуса ЭТС

Вещества, соответствующие фигурам 2–7 на рис. 9, моделировались, как твердые. Для фигуры 2 и 7 использовались свойства кварцевого стекла, приведенные в приложении А. Для фигуры 3 использовались свойства жидкого CO₂, а фигуры 4 и 5 рассчитывались по свойствам газообразного CO₂, приведенным в приложении А. Свойства для фигуры 6 соответствуют

свойствам 12Х18Н10Т, приведенным в приложении А. Фигура 1 на рис. 9 моделировалась как вещество с твердой или жидкой фазой, в зависимости от температуры вещества. Для моделирования этой фигуры применялись свойства твердого и жидкого CO_2 , приведенные в приложении А. Для работы модуля фазовых переходов, необходимо для вещества задавать температуру солидус и температуру ликвидус. При задании $T_S = T_L$, может возникнуть ситуация, приводящая к случайным аномальным фазовым переходам вещества, поэтому температура солидус была выбрана $T_S = -56,5585^\circ\text{C}$, а температура ликвидус соответствует температуре TTCO_2 $T_L = -56,5580^\circ\text{C}$.

В качестве граничных условий задано граничное условие третьего рода на внешней стенке корпуса ампулы с коэффициентом теплоотдачи, рассчитанным по формуле 12, $\alpha = 54,8 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К}$ и температурой среды минус $56,4^\circ\text{C}$. Это граничное условие описывает теплоотвод потоком спирта в переливном жидкостном термостате при температуре регулятора минус $56,4^\circ\text{C}$. Дополнительно задано еще одно граничное условие третьего рода: на внешней стенке корпуса ампулы с коэффициентом теплоотдачи $\alpha = 20 \text{ Вт/м}^2\cdot\text{К}$, температура среды 20°C . Такое граничное условие описывает конвективной теплоотвод в той части системы, которая не погружена в термостат и находится при комнатной температуре. Учитывалось влияние гравитации по направлению оси Y равное $g = -9,81 \text{ м/с}^2$. Начальным условием для всей системы была температура минус $56,6^\circ\text{C}$.

Такая модель имеет ряд допущений:

1. Корпус и ЧЭ ЭТС имеет прямой тепловой контакт со стенками термометрового канала;
2. Коэффициент теплоотдачи рассчитывался для цилиндрической части, в данной модели это значение применено для всей внешней стенки ампулы;
3. Фигуры 3–5 на рис. 9 рассчитывались как твердые тела с теплофизическими свойствами паров CO_2 , так как отсутствуют средства для моделирования тройной точки, а моделирование трех жидкостей, одна из

которых проходит фазовый переход, приводит к разрыву пространственных функций;

4. Применение фиксированного количества жидкой фазы (фигура 3 на рис.9) необходимой в связи с тем, что CO_2 в жидкой фазе расширяется и заполняет свободное пространство, поэтому площадь фигуры 3 соответствует количеству жидкости при $F \approx 0,5$.

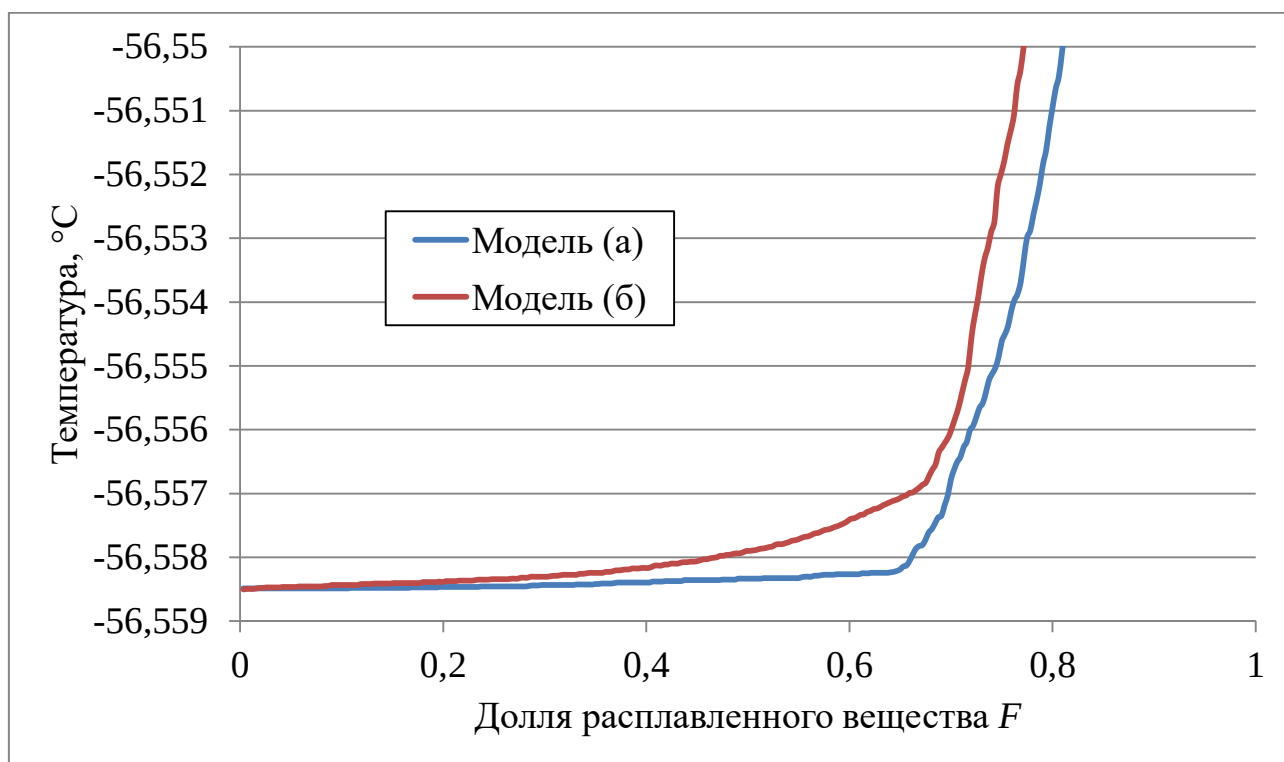


Рисунок 10 – График кривых изменения температуры в зависимости от расплавленной жидкой фазы

По результатам моделирования были построен график зависимости температуры ЧЭ (фигура 2 на рис.9) от времени, который приведен на рис. 10. На графике представлены две кривые, соответствующие модели (а) с внутренней наморозкой, и модели (б) с внешней наморозкой. Так как программное моделирование позволяет визуально оценить состояние фаз CO_2 , то за точку $F = 1$ принималось значение температуры, соответствующее моменту отсутствия твердой фазы, а не достижение температуры регулятора минус $56,4^\circ\text{C}$. Из графика на рис. 10 следует, что с момента $F \approx 0,65$ на измеряемую температуру оказывает значительно влияние теплоотвод по

термометровому каналу. Согласно полученным результатам моделирования процессов реализации ТТСО₂ время для полного расплава СО₂ в ампуле составило $\tau(F \approx 0,65) \approx 150$ ч.

Для определения точки экстраполяции необходимо перестроить график без учета участков с тепловыми искажениями, такой график представлен на рис. 11. Для кривых на рис. 11, были определены линейные функции, по которым определены температуры фазового перехода, соответствующие $F=1$.

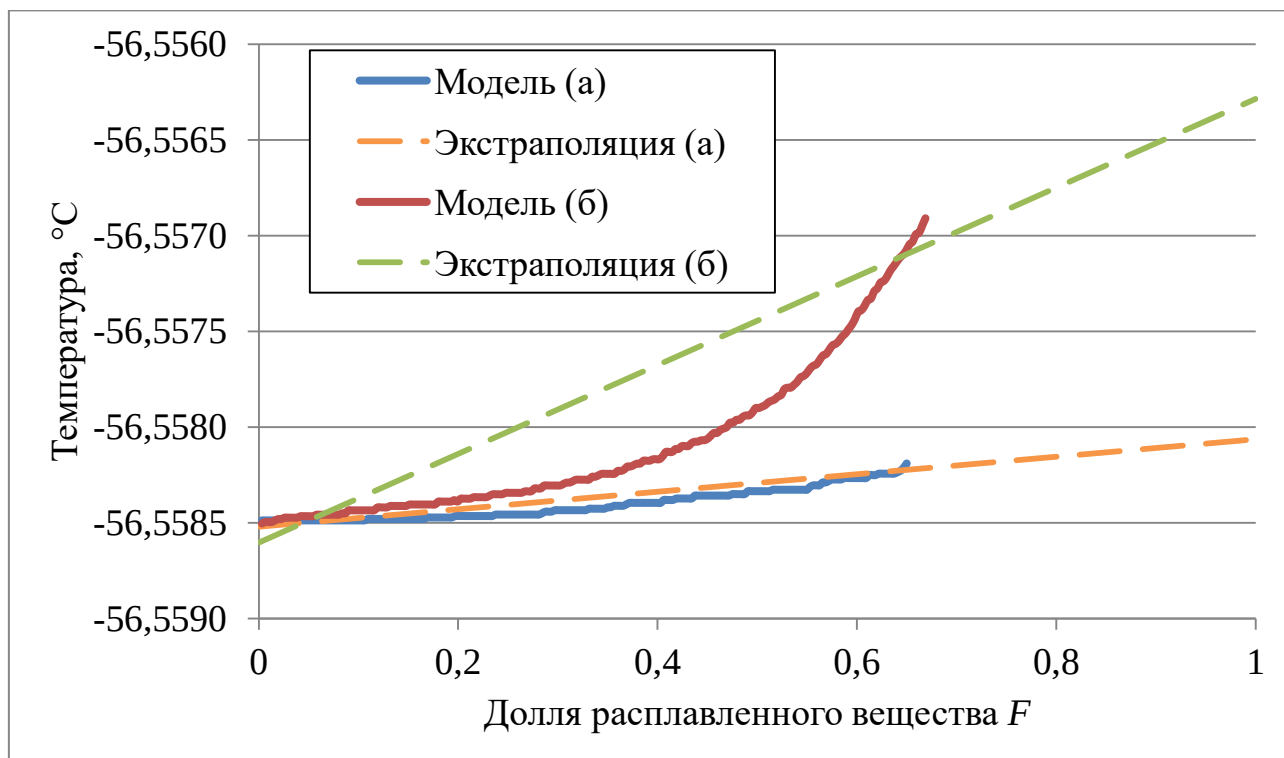


Рисунок 11 – График участков кривых изменения температуры в зависимости от расплавленной жидкой фазы, пригодных для экстраполяции

Также для двух методов подготовки ампулы, с внутренней и внешней заморозкой СО₂ оценивалось распределение температуры в ампуле. Изображения с распределением температуры для метода (а) приведены на рис. 12. Как видно из рис. 12, в течение всего плавления фронт выступает в виде экрана и не позволяет ЧЭ нагреваться выше, чем поддерживаемая фронтом температура плавления.

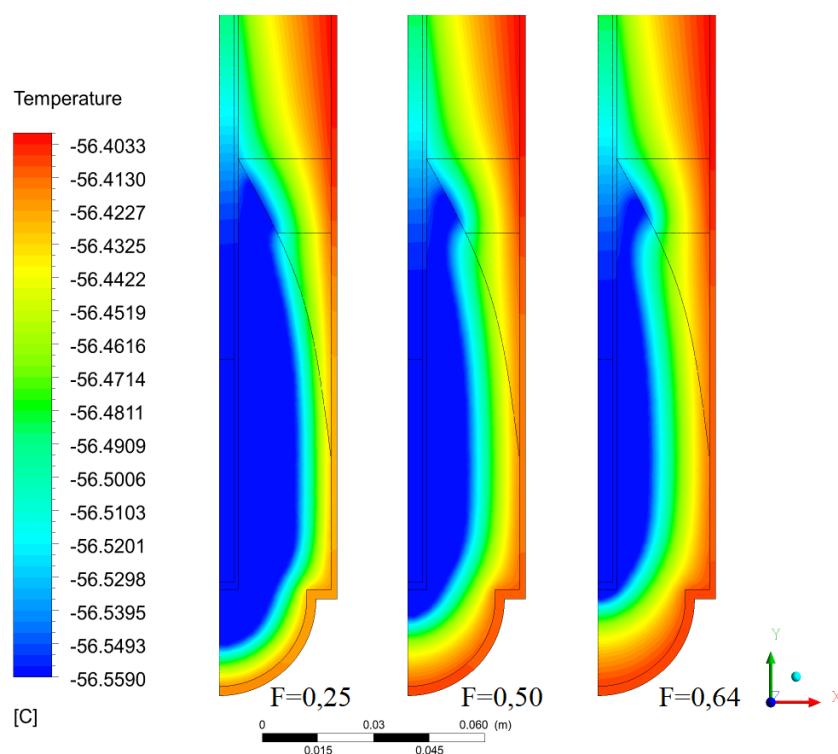


Рисунок 12 – Распределение температуры в ампуле, подготовленной методом внутренней наморозки

Моделирование ампулы с внешней наморозкой, приведенное на рис. 13, показывает, что уже к моменту $F=0,5$ теплоотвод начинает оказывать влияние и искажать температурный градиент. Если для модели (а) момент $F=0,64$ соответствует приближению фронта плавления к дну термометрового канала, то для модели (б) в момент $F=0,67$, когда фронт начинает нагревать дно термометрового канала, а верхняя часть ЧЭ уже будет перегрета на $0,02\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Измерение влияния теплоотвода по термометровому каналу проводилось по перепаду температур в нижней точке ЧЭ и на высоте $h=30\text{ мм}$ (середина ЧЭ). Результаты измерений для двух моделей, приведенные в таб. 13, подтверждают предпочтительность метода подготовки с внутренней наморозкой вещества. В связи с тем, что точкой F для оценки экстраполяции была выбрано значение $0,5$, оценка влияния теплоотвода по термометровому каналу проводилась при этом же значении. В связи с тем, что моделирование не учитывает гидростатический эффект, полученный перепад в чистом виде является теплоотводом по термометровому каналу.

Таблица 13 – Результаты моделирования перепада температур в канале ампулы на высоте середины ЧЭ

Количество расплавленной фазы F	Перепад температур на высоте $h=30$ мм, мК	
	Модель (а)	Модель (б)
0,25	0,076	0,473
0,50	0,290	1,297
0,64	0,412	—
0,67	—	3,159

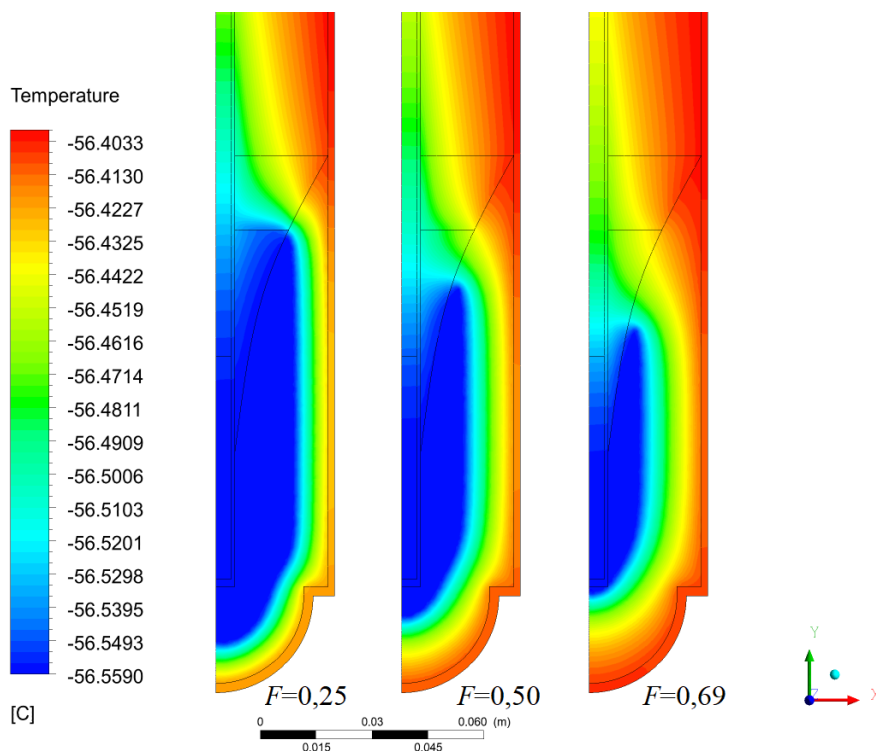


Рисунок 13 – Распределение температуры в ампуле, подготовленной методом внешней наморозки

На основе проведенного моделирования процессов реализации TTCO_2 в криостате подтверждены результаты теоретических расчетов раздела 2.3 и выполнимость требований из раздела 2.1 о минимальной протяженности плато более 24 ч. Полученные результаты указывают на предпочтительность проведения внутренней наморозки ампулы при подготовке вещества в ампуле, что обеспечит меньший перепад температуры на границе термометрового канала. Проведенное моделирование в разделах 2.3 и 2.4 позволяет оценить бюджет основных источников неопределенностей реализации TTCO_2 .

2.5 Оценка составляющих неопределенности реализации тройной точки диоксида углерода

Бюджет источников стандартных неопределённостей измерения температуры T_{CO_2} в ампуле на основе рекомендаций ССТ [41]:

$$T_{CO_2} = T(W_{CO_2}) + \sum_{i=1}^5 \Delta T_i \quad (15)$$

где T_{CO_2} – температура, измеряемая стержневым ЭТС, в T_{CO_2} , °C;

$T(W_{CO_2})$ – значение температуры, рассчитанное по градуировочной

зависимости W_{CO_2} для стержневого ЭТС, °C;

i – номер поправки к температуре T_{CO_2} ;

ΔT_i – поправки к температуре T_{CO_2} , связанные с методом реализации, °C. Все поправки приведены в таб. 14.

Таблица 14 – Поправки к температуре T_{CO_2}

i	Источник поправки	Обозначение поправки
1	Гидростатическое давление	ΔT_{hyd}
2	Наличие примесей в CO_2	ΔT_{imp}
3	Изотопный состав CO_2	ΔT_{iso}
4	Экстраполяция к точке ликвидуса	ΔT_{liq}
5	Самонагрев измерительным током	ΔT_s
6	Давления паров CO_2 в ампуле	ΔT_p

Суммарная стандартная неопределенность для рассматриваемого случая рассчитывается по формуле:

$$u_m^2(T_{CO_2}) = u^2(W_{CO_2}) + \sum_{i=1}^6 u^2(\Delta T_i) \quad (16)$$

Формула 16 учитывает только неопределенности, связанные с вносимыми поправками. В связи с тем, что в процессе реализации реперных точек есть систематически влияющие факторы, влияние которых невозможно выразить в виде поправки [41], необходимо добавить оценку их влияния. Влияние давления паров учитывается только для ампул закрытого типа, в которых реализуются фазовые переходы (затвердевания или плавления), при реализации

тройной точки давление будет поддерживаться в соответствии с фазовой диаграммой CO_2 . Формула 16 примет вид:

$$u_m^2(T_{\text{CO}_2}) = u_W^2 + \sum_{i=1}^4 u_i^2 + u_{ns}^2 + u_{res}^2 + u_{flx}^2 \quad (17)$$

где $u_m^2(T_{\text{CO}_2})$ – суммарная стандартная неопределенность температуры, измеряемая стержневым ЭТС, в TTCO_2 , °C;

u_W – значение стандартной неопределенности градуировочной характеристики стержневого ЭТС, °C;

u_i – значение стандартной неопределенности, обусловленное внесением поправок ΔT_i к температуре TTCO_2 , связанные с методом реализации, °C;

u_{ns} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием шумов при измерении сопротивления и других случайных эффектов, °C;

u_{res} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием измерения электроизмерительного оборудования, °C;

u_{flx} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием теплоотвода по термометровому каналу, °C;

Все составляющие суммарной стандартной неопределенности воспроизведения температуры TTCO_2 приведены в таб. 15. Так как необходимо произвести оценку, рассматриваемой в разделе 2.4 модели реализации TTCO_2 в жидкостном переливном термостате, то оценка не будет включать случайные составляющие по типу A , которые можно оценить только по результатам измерений.

Таблица 15 – Источники суммарной стандартной неопределенности воспроизведения температуры TTCO_2

Источник неопределенности	Обозначение	Тип	Закон распределения
Случайные эффекты при измерении стержневым ЭТС	u_{ns}	A	Нормальный
Воспроизводимость температуры TTCO_2	u_{rpr}	A	Нормальный
Гидростатическое давление	u_{hyd}	B	Равномерный
Наличие примесей в CO_2	u_{imp}	B	Равномерный
Изотопный состав CO_2	u_{iso}	B	Равномерный
Экстраполяция к точке ликвидуса	u_{liq}	B	Равномерный
Теплоотвода по термометровому каналу	u_{flx}	B	Равномерный
Самонагрев измерительным током	u_s	B	Нормальный
Электроизмерительное оборудование	u_{res}	B	Нормальный

2.5.1 Оценка неопределенности, обусловленной внесением поправки на гидростатическое давление

Температура тройной точки, как и фазовых переходов, зависит от давления. Давление в жидком веществе повышается с увеличением глубины, из-за чего появляется квазилинейный перепад температуры по высоте ампулы [109]. В соответствии с законами термодинамики, если есть перепад температур, должен появиться тепловой поток. Такой тепловой поток проходит в вертикальном направлении, интенсивность теплового потока зависит от теплопроводности и меняется с глубиной. В процессе реализации равновесного состояния тепловое распределение искажается и влияет на измеряемое значение температуры тройной точки. Так как термометр погружается на дно термометрового канала, а измеряемая температура находится выше, на границе трех фаз.

Поправку ΔT_{hyd} к температуре тройной точки в связи с гидростатическим давлением можно рассчитать по формуле:

$$\Delta T_{hyd} = \Delta h \left(\frac{dT}{dh} \right) = \left(h_{tp} - \frac{h_{se}}{2} \right) \frac{pg(V_L - V_S)T_{tp}}{\Delta H_f} \quad (18)$$

где Δh – влияющая высота перепада давления, м;
 dT/dh – зависимость изменения температуры от глубины погружения, мК/м;

h_{tp} – высота границы раздела трех фаз, м;

h_{se} – высота ЧЭ, м;

p – плотность жидкого CO_2 , кг/м³;

g – ускорение свободного падения, 9,81 м/с²;

V_L – удельный объем жидкого CO_2 , м³/кг;

V_S – удельный объем твердого CO_2 , м³/кг;

T_{tp} – температура ТТСО₂, °С;

ΔH_f – скрытая теплота плавления CO_2 , Дж/кг.

Значение зависимости изменения температуры от глубины погружения рассчитывалось с применением значений физических свойств CO_2 , указанных в приложении А, и составило $dT/dh = 2,45$ мК/м. При высоте ЧЭ $h_{se} = 0,06$ м, высоте границы раздела фаз $h_{tp} = 0,118$ м, поправка $\Delta T_{hyd} = 0,216$ мК, а перепад на высоте ЧЭ составляет $\Delta T'_{hyd} = 0,073$ мК. С учетом линейной зависимости гидростатического перепада от высоты [109], принимается равномерный закон распределения для неопределенности связанной с гидростатическим давлением, который рассчитывался по формуле:

$$u_{hyd} = \frac{\Delta T'_{hyd}}{\sqrt{3}} \quad (19)$$

Стандартная неопределенность, обусловленная влиянием поправки влияния гидростатического давления рассчитанная по формуле 19 равна $u_{hyd} = 0,042$ мК.

2.5.2 Оценка неопределенности, обусловленной внесением поправки влияния примесей в ампуле

Состав и влияние примесей вносит существенный вклад в суммарную стандартную неопределенность, что было показано в разделе 1.3. Это связано не только с действительным влиянием примесей, но и с методами оценки поправки и связанной с ней стандартной неопределенностью. Выбор метода оценки, зачастую, связан с количеством и качеством информации о веществе, которое содержится в ампуле. В случае если есть только информации о суммарной концентрации примесей, применяется метод Overall Maximum Estimate (далее – ОМЕ) [69]. Ограничением является то, что дается оценка максимального изменения кривой ликвидуса. Вторым ограничением является то, что поправка всегда является отрицательной и не учитывает влияние примесей, которые могут повышать температуру тройной точки. Метод ОМЕ основан на втором законе Рауля и позволяет рассчитать поправку к температуре тройной точки по следующей формуле:

$$\Delta T_{imp} = -\frac{C_{l1}}{A} = -\frac{C_{l1}}{\left(\frac{\Delta H_f}{RT_{tp}^2}\right)} \quad (20)$$

где C_{l1} – концентрация примесей в полностью расплавленном веществе, млн⁻¹;

A – криоскопическая постоянная;

R – универсальная газовая постоянная, $R=8,314462618$ Дж/моль·К;

T_{tp} – температура тройной точки чистого вещества, К;

ΔH_f – скрытая теплота плавления вещества, Дж/моль.

С учетом того, что такая оценка дает границу влияния примесей, принимается равномерный закон распределения неопределенности, обусловленной внесением примесей, который рассчитывался по формуле:

$$u_{imp} = \sqrt{\left(\frac{\Delta T_{imp}}{3}\right)^2} \quad (21)$$

Исходя из анализа, проведенного в разделе 1.3.4, рассматривался образец CO_2 чистотой 5N, то есть концентрация примесей $C_{ll} = 1 \cdot 10^{-5} = 10 \text{ млн}^{-1}$. Подставляя это значение и значения физических свойств CO_2 из приложения А в формулы 20–21, получим $\Delta T_{imp} = 0,464 \text{ мК}$ и $u_{imp} = 0,268 \text{ мК}$.

Другим методом оценки является комбинированный метод [69]. Такой метод применяется для случаев, когда есть какая-либо качественная и количественная информация о составе наиболее значимых примесей и их концентрациях. Достоинством такого метода является более точная поправка и оценка неопределенности связанной с ней, но ограничения такие же, как в методе ОМЕ. Рассчитываемая поправка будет равняться сумме поправок рассчитанных методом ОМЕ для известной концентрации каждой примеси в отдельности:

$$\Delta T_{imp} = - \sum_i \frac{C_{ll,i}}{A} \quad (22)$$

где $C_{ll,i}$ – молярная концентрация примеси i , млн^{-1} .

Для CO_2 чистотой 5N поставщики предоставляют данные о предельных концентрациях основных примесей, они приведены в таб. 16.

Таблица 16 – Предельные концентрации примесей в CO_2 чистотой 99,999%

Примесь	$C_{ll,i}$	Единицы объемной доли
O_2	0,5	млн^{-1}
N_2	1,5	млн^{-1}
H_2O	0,5	млн^{-1}
C_nH_m	0,01	млн^{-1}
CO	0,01	млн^{-1}

Из таб. 16 видно, что $C_{ll,i} < C_{ll}$, что позволяет сделать более точную оценку влияния примесей на температуру T_{TCO_2} . Используя значения концентраций из таб. 16, с учетом допущения $\lim_{C_{ll} \rightarrow 0} 1 \text{ млн}^{-1} = 1 \text{ млн}^{-1} \text{ объемная}$, и значения физических свойств CO_2 из приложения А и из таб. 16 в формулах

(21–22), получим $\Delta T_{imp} = 0,117$ мК и $u_{imp} = 0,068$ мК. Такая оценка меньше оценки ОМЕ и является более точной.

Метод оценки Sum of individual estimates (далее – SIE) может также применяться, когда есть информация о составе и количестве примесей [69]. С применением такого метода поправка оценивается на основе закона Вант–Гоффа, что позволяет более точно учитывать вклад каждой из примесей на основе термодинамических свойств примесей с учетом знака поправки, и рассчитывается по формуле:

$$\Delta T_{imp} = \sum_i C_{l,i} m_i = \sum_i C_{l,i} \frac{M_{CO_2}}{M_i} \cdot \frac{(k_i - 1)}{A} \quad (23)$$

где m_i – коэффициент изменения температуры, в зависимости от свойств примеси i , мК/млн⁻¹;

M_{CO_2} – молярная масса CO₂;

M_i – молярная масса примеси i ;

k – коэффициент распространения примеси i , который рассчитывается по формуле:

$$k = \exp \left(\frac{\Delta H_{f,i}}{R} \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_i} \right) \right) \quad (24)$$

где $\Delta H_{f,i}$ – скрытая теплота плавления примеси i , Дж/моль;

T_i – температура тройной точки примеси, К.

Неопределенность, обусловленная внесением поправки для такого метода оценки, рассчитывается по формуле:

$$u_{imp} = \sqrt{\sum_i u_i^2} = \sqrt{\sum_i \left(\frac{C_{l,i} m_i}{3} \right)^2} \quad (25)$$

где u_i – неопределенность, обусловленная внесением поправки на влияние примеси i , мК;

Для всех примесей из таб. 16 были рассчитаны коэффициенты m_i изменения температуры с использованием требуемых значений

термодинамических свойств из приложения А. Результаты расчета представлены на рис. 14 в зависимости от молярной концентрации примесей.

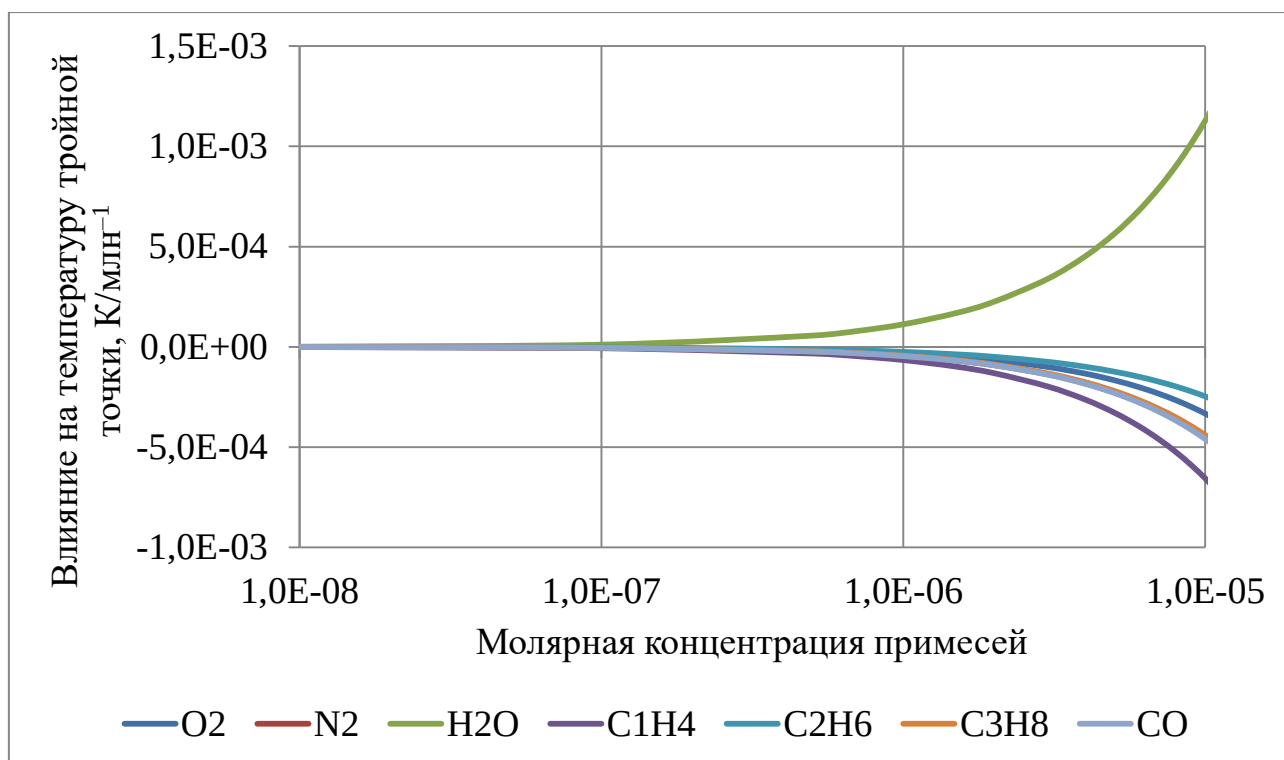


Рисунок 14 – Зависимость изменения температуры $T_{T\text{CO}_2}$ от концентрации примесей

Кривые на рис. 14 наглядно показывают влияние различных примесей, в том числе показано, что наибольший вклад вносят H_2O и C_3H_8 . Например, 1 млн^{-1} H_2O повышает температуру $T_{T\text{CO}_2}$ на 0,113 мК, а 1 млн^{-1} C_1H_3 понижает температуру $T_{T\text{CO}_2}$ на 0,065 мК. В связи с тем, что среди углеводородов наибольший вклад вносит именно C_1H_3 , это вещество применялось при оценке в качестве CnHm . Рассчитанные значения отклонения температуры с учетом предельных концентраций в CO_2 и соответствующая каждой примеси стандартная неопределенность приведены в таб. 17. Из таб. 17 видно, что наибольший вклад в суммарную поправку ΔT_{imp} к температуре $T_{T\text{CO}_2}$ вносят примеси N_2 в связи с большей концентрацией по сравнению с H_2O .

Таблица 17 – Значение поправки ΔT_{imp} и соответствующей ей неопределенности u_i для каждой примеси

Примесь	$C_{ll,i}$	Единицы	ΔT_{imp} , мК	u_i , мК
O ₂	0,5	млн ⁻¹	-0,017	0,010
N ₂	1,5	млн ⁻¹	-0,068	0,039
H ₂ O	0,5	млн ⁻¹	+0,056	0,033
C _n H _m	0,01	млн ⁻¹	-0,0007	0,0004
CO	0,01	млн ⁻¹	-0,0005	0,0003

Суммарное значение поправки на влияние примесей методом SIE, составляет $\Delta T_{imp} = -0,029$ мК, а стандартная неопределенность, обусловленная внесением поправки $u_{imp} = 0,052$ мК. Применение метода SIE позволило получить более точные и достоверные значения поправки, с учетом знака, а также значение стандартной неопределенности, поэтому для расчета суммарной стандартной неопределенности целесообразно применять именно эти значения.

2.5.3 Оценка неопределенности, обусловленной внесением поправки влияния изотопного состава вещества в ампуле

Изотопный состав вещества имеет аналогичный механизм влияния на температуру тройной точки, что и примеси в составе вещества.

Для CO₂ стабильными изотопами являются ¹²C, ¹³C, ¹⁶O, ¹⁷O и ¹⁸O. Согласно отчету Международного союза теоретической и прикладной химии [90] природный газ, из которого добывается жидкий CO₂, содержит значительную часть ¹²C (до 99,04%) и ¹⁶O (до 99,776%). Значения ¹³C и ¹⁸O не превышают 0,2%, а изотоп кислорода ¹⁸O совсем мал и не превышает 0,04%. На основе этих данных в работе [16] приведен аналитический расчет для оценки влияния изотопного состава на температуру ТТСO₂. Согласно представленным данным, поправка к температуры ТТСO₂ будет находиться в интервале от минус 0,023 до 0,051 мК, тогда неопределенность, обусловленная внесением поправки определяется по формуле:

$$u_{iso} = \frac{(T_{iso}^{max} - T_{iso}^{min})}{2\sqrt{3}} \quad (26)$$

где T_{iso}^{max} – верхняя граница поправки к температуре $TTCO_2$, мК;

T_{iso}^{min} – нижняя граница поправки к температуре $TTCO_2$, мК.

Стандартная неопределенность, обусловленная внесением поправки влияния изотопного состава вещества в ампуле $u_{iso} = 0,021$ мК.

2.5.4 Оценка неопределенности, обусловленной внесением поправки при экстраполяции к точке ликвидуса

Необходимость экстраполяции к точке ликвидуса при измерении температуры тройных точек связана с невозможностью создать и поддерживать условия для абсолютно равновесного состояния трех фаз. Температура тройной точки измеряется в процессе реализации квазистационарных процессов, таких как плавление или затвердевание, при отсутствии паров других веществ. Для веществ с температурой тройной точки ниже $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ принято применять плато плавления, так как есть возможность контролировать количество тепла, которое передается веществу. Сам процесс является условно стационарным, что означает, что на длительных отрезках времени будет наблюдаться наклон кривой $T(\tau)$ [110]. Этот наклон связан с понижением температуры тройной точки из-за влияния примесей и изотопного состава, как показано в 2.5.2 и 2.5.3, а так же из-за тепловых утечек вдоль термометрового канала ампулы. На интервале от 25% до 75% жидкой фазы эти источники линейно влияют на кривую $T(\tau)$ [8], однако при значениях выше 75% жидкой фазы, теплоотвод может значительно исказить измеряемую температуру, поэтому необходимо производить экстраполяцию к точке $F = 1$ (точка ликвидуса, 100% жидкой фазы). Для этого случая поправка к температуре тройной точки определяется по формуле:

$$\Delta T_{liq} = T_{F=1} - T_{F=x} \quad (27)$$

где $T_{F=1}$ – теоретическая температура ликвидус при количестве жидкой фазы CO_2 $F = 1$, °C;

$T_{F=x}$ – теоретическая температура ликвидус при количестве жидкой фазы CO_2 $F = x$, °C;

x – количество жидкой фазы CO_2 , $0,25 < x < 0,75$.

Оценка неопределенности, обусловленной внесением поправки при экстраполяции к точке ликвидуса определяется по формуле:

$$u_{liq} = \frac{\Delta T_{liq}}{\sqrt{3}} \quad (28)$$

Одним из методов оценки определения точки экстраполяции до точки ликвидуса является запись кривой $T(\tau)$ для ЭТС в термометровом канале ампулы и в термостате, где расположена ампула [41]. В связи с тем, что фронт фазового перехода является, практически, адиабатической стенкой, температура в канале ампулы будет ниже температуры, поддерживаемой в термостате, до тех пор, пока $F(x) < 1$.

Результаты измерения температуры и определения поправки при экстраполяции к $F = 1$ получены на основе результатов моделирования в разделе 2.4 и приведены в таб. 18. Из таб. 18 видно, что поправка для модели (а) ниже, чем для модели (б), что связано с более низким уровнем вещества вокруг ЭТС и его ЧЭ. В разделе 2.4 было определено, что метод подготовки ампулы с внутренней заморозкой предпочтительнее при реализации TTCO_2 , так как позволяет уменьшить поправку экстраполяции к точке ликвидуса и связанную с ней стандартную неопределённость.

Таблица 18 – Значение поправки к измеренной температуре TTCO_2 полученной моделированием в разделе 2.4

Модель	Температура ЧЭ, °C		Поправка к измеренной температуре ΔT_{liq} , мК
	$F=0,5$	$F=1$	
(а)	–56,558334	–56,558063	0,271
(б)	–56,557839	–56,556285	1,554

Значение поправки экстраполяции к точке ликвидуса для метода с внутренней наморозкой, составляет $\Delta T_{liq} = 0,271$ мК, а стандартная неопределенность, обусловленная внесением этой поправки $u_{liq} = 0,157$ мК.

2.5.5 Оценка неопределенности, обусловленной теплоотводом по термометровому каналу

Влияние теплоотвода по термометровому каналу оценивается в связи с тем, что часть термометра находится снаружи термометрового канала и это часть термометра окружена воздухом комнатной температуры, что приводит к подводу дополнительного тепла к ЧЭ термометра. Результатом измерения ЭТС является усредненное значение температуры по ЧЭ, поэтому неопределенность, обусловленная теплоотводом по термометровому каналу, определяется, как значение максимального отклонения температуры линейной зависимости изменения температуры под действием гидростатического давления на высоте половины ЧЭ от дна термометрового канала и рассчитывается:

$$u_{flx} = \frac{(T_m - T_{hyd})_{\max}}{\sqrt{3}} \quad (29)$$

где T_m – измеренная температура при высоте от дна термометрового канала h , °С;

T_{hyd} – температур при высоте от дна термометрового канала h с учетом поправки на гидростатическое давление, °С.

Теоретическая оценка этого эффекта выполнена на основе результатов моделирования в разделе 2.4. Стандартная неопределенность, обусловленная теплоотводом по термометровому каналу, равна $u_{flx} = 0,167$ мК.

2.5.6 Оценка неопределенности, обусловленной применением электроизмерительного оборудования

Неопределенность, обусловленная применением электроизмерительного оборудования, состоит из двух составляющих: влияние прецизионного моста сопротивления и влияние эталонной опорной меры сопротивления. Неопределенность эталонной опорной меры сопротивления, в свою очередь, обусловлена стабильностью сопротивления самой меры и стабильностью поддержания температуры в термостате, в котором расположена эталонная мера сопротивления. Стандартную неопределенность, обусловленную применением электроизмерительного оборудования можно оценить по следующей формуле [52]:

$$u_{res} = \sqrt{u_{br}^2 + u_{ba}^2} \frac{dT}{dR} = \sqrt{u_{br}^2 + u_{cal}^2 + R_{cal}^2 (\Delta T_{ba}^2 u_{\beta}^2 + \beta^2 u_{\Delta T_{ba}}^2)} \frac{dT}{dR} \quad (30)$$

где u_{br} – значение стандартной неопределенности, обусловленной применением прецизионного моста сопротивления, Ом;

u_{ba} – значение стандартной неопределенности, обусловленной применением эталонной опорной меры сопротивления, Ом;

u_{cal} – значение стандартной неопределенности эталонной меры по результатам калибровки, Ом;

R_{cal} – номинальное значение сопротивления, присвоенное эталонной мере по результатам калибровки, Ом;

ΔT_{ba} – стабильность поддержания температуры в термостате, где расположена эталонная мера, мК, определяемая как разница между наименьшим и наибольшим значением температуры в термостате;

u_{β} – значение стандартной неопределенности коэффициента температурной чувствительности эталонной меры, мК⁻¹;

β – коэффициент температурной чувствительности эталонной меры, мК⁻¹;

dT/dR – температурная чувствительность для термометра номиналом 25 Ом при температуре T_{TCO_2} , мК/Ом;

$u_{\Delta T_{ba}}$ – значение стандартной неопределенности, обусловленной стабильностью поддержания температуры в термостате, где расположена эталонная мера, мК, определяемой по формуле:

$$u_{\Delta T_{ba}} = \frac{\Delta T_{ba}}{2\sqrt{3}} \quad (31)$$

Согласно описанию типа для набора однозначных мер электрического сопротивления термостатированных МС3050Т [111] стабильность поддержания температуры $\Delta T_{ba} = 0,02$ °С, коэффициент температурной чувствительности $\beta = 0,0005$ мК⁻¹, $u_{cal} = 0,06$ Ом, номинальное сопротивление эталонной меры 10,000048 Ом. Стандартная неопределенность, обусловленная применением электроизмерительного оборудования, равна $u_{res} = 0,038$ мК.

2.5.7 Оценка неопределенности, обусловленной внесением поправки влияния самонагрева термометра измерительным током

Измерение сопротивления ЭТС связано с необходимостью пропускать измерительный электрический ток I по электрической цепи через ЧЭ, который создает, нагрев по закону Джоуля–Ленца. В связи с тем, что все контактные методы термометрии основаны на измерении собственной температуры [110], созданный дополнительный нагрев измерительным током вносит дополнительное отклонение от измеряемого значения температуры на величину, пропорциональную I^2 . Такой эффект принято называть «самонагревом» ЭТС. Для определения поправки ΔT_s к измеренному значению, необходимо провести измерение с применением двух различных значений I , то есть привести результат к теоретическому нулевому току. В общем виде решение будет иметь вид [112]:

$$R_0 = \frac{R_2 I_1^2 - R_1 I_2^2}{I_1^2 - I_2^2} \quad (32)$$

где R_0 – результат измерения сопротивления ЭТС, приведенный к нулевому измерительному току, Ом;

R_2 – результат измерения сопротивления ЭТС при измерительном токе I_2 , Ом;

R_1 – результат измерения сопротивления ЭТС при измерительном токе I_1 , Ом;

I_1 – измерительный ток $i > 0$, мА;

I_2 – измерительный ток, отличный от I_1 , мА.

Если измерительные токи удовлетворяют условию $I_2 / I_1 = \sqrt{2}$, то формула (32) примет вид:

$$R_0 = 2R_1 - R_2 \quad (33)$$

Теоретическая оценка стандартной неопределенности, обусловленной внесением ΔT_s невозможна в силу высокой зависимости от конструкции ЧЭ. В этом случае стандартную неопределенность, связанную с внесением поправки по формуле (32), можно рассчитать на основе частных производных по формуле:

$$u_s = \sqrt{\left(\frac{I_2^2}{I_2^2 - I_1^2} u_{R_1} \right)^2 + \left(\frac{I_1^2}{I_2^2 - I_1^2} u_{R_2} \right)^2 + \left(\frac{2I_1 I_2^2}{(I_2^2 - I_1^2)^2} (R_2 - R_1) u_{I_1} \right)^2 + \left(\frac{2I_2 I_1^2}{(I_2^2 - I_1^2)^2} (R_1 - R_2) u_{I_2} \right)^2} \quad (34)$$

где u_{R_1} – значение стандартной неопределенности результата измерения сопротивления R_1 , мК;

u_{R_2} – значение стандартной неопределенности результата измерения сопротивления R_2 , мК;

u_{I_1} – значение стандартной неопределенности, обусловленной стабильностью измерительного тока I_1 , мА·мК;

u_{I2} – значение стандартной неопределенности, обусловленной стабильностью измерительного тока I_2 , мА·мК.

На практике значение разницы $R_2 - R_1$ не превышает 0,0002 Ом, что делает третье и четвертое слагаемое под корнем в формуле (34) пренебрежимо малым. С учетом, что $u_{R1} \cong u_{R2}$ формула (34) примет вид:

$$u_s = \sqrt{\frac{I_2^4 + I_1^4}{2(I_2^2 - I_1^2)^2}} (2u_R^2) \quad (35)$$

Процесс измерения сопротивления ЭТС при нескольких измерительных токах является инерционным, поэтому согласно рекомендациям ССТ [41] в формуле (35) член в скобках, относящийся к неопределенности измерения сопротивления при различных токах, рекомендуется расширить, добавив слагаемые стабильности эталонной опорной меры u_r , с учетом измеряемого отношения сопротивлений ЭТС и опорной меры сопротивления, и u_{DNL} , обусловленной краткосрочной нелинейностью измерительного прецизионного моста сопротивления, которая, как правило, не превышает половины от заявленной погрешности прибора. Конечная формула расчета u_s имеет вид:

$$u_s = \sqrt{\frac{I_2^4 + I_1^4}{2(I_2^2 - I_1^2)^2} \left(2u_R^2 + u_{DNL}^2 + \left(\frac{R}{R_{cal}} \right)^2 u_r^2 \right)} \quad (36)$$

Для измерителя температуры двухканального прецизионного МИТ 8.20 согласно описанию типа [113] пределы допускаемой относительной погрешности при измерении отношений более 1,05 составляет $\pm 0,00002\%$, что для ЭТС при температуре ТТСО₂ и использовании эталонной опорной меры сопротивления с номиналом 10 Ом, не превышает 0,04 мК. Для измерительных токов $I_1=1$ мА и $I_2=2$ мА получим значение стандартной неопределенности, обусловленной внесением поправки влияния самонагрева, $u_s = 0,056$ мК.

2.5.8 Суммарная стандартная неопределённость реализации тройной точки диоксида углерода

Все составляющие суммарной стандартной неопределённости, рассчитанные в разделах 2.5.1–2.5.7 объединены в таб. 19. Анализ вклада источников составленного бюджета неопределенностей в таб. 19 показывает, что наибольший вклад вносит составляющая, связанная с влиянием теплоотвода по термометровому каналу и внесение поправки при экстраполяции к точке ликвидуса. Вклад неопределенности, связанной с наличием примесей в образце CO_2 , меньше в 3 раза, чем значения, приведенные в таб. 6, что связано с применением метода оценки SIE вместо OME. В этом случае стандартная неопределенность, в соответствии с (17) $u_m(T_{\text{CO}_2}) = 0,245 \text{ мК}$, а расширенная неопределенность ($k = 2$) составляет $U_m = 0,245 \cdot 2 = 0,49 \text{ мК}$. Расширенная неопределенность ($k = 2$) не превышает 0,5 мК и удовлетворяет требованию из раздела 2.1

Таблица 19 – Составляющие суммарной стандартной неопределённости

Источник неопределенности	Обозначение	Тип	Закон распределения	Значение, мК
Гидростатическое давление	u_{hyd}	B	Равномерный	0,042
Наличие примесей в CO_2	u_{imp}	B	Равномерный	0,052
Изотопный состав CO_2	u_{iso}	B	Равномерный	0,021
Экстраполяция к точке ликвидуса	u_{liq}	B	Равномерный	0,157
Самонагрев ЭТС измерительным током	u_s	B	Нормальный	0,056
Электроизмерительное оборудование	u_{res}	B	Нормальный	0,038
Теплоотвод по термометровому каналу	u_{flx}	B	Равномерный	0,167

Приведенный бюджет неопределенностей (таб. 19) и рассчитанная $U_m (k = 2)$ относится к рассматриваемой в разделе 2.4 модели реализации TTCO_2 в жидкостном переливном термостате, вследствие чего учитывались только систематические составляющие неопределенностей по типу B.

2.6 Выводы к главе 2

В результате проведенных, в главе 2, теоретических исследований достигнуты следующие результаты.

Сформулированы и обоснованы принципы построения ампулы для реализации ТТСО₂, которые формализуют механические параметры ампулы, позволяющие соблюсти требования к габаритным размерам и запасу прочности.

Разработана математическая модель распределения вещества в ампуле, учитывающая повышение плотности СО₂ на 23% при переходе из жидкой в твердую фазу, что позволило определить требуемое количество вещества в ампуле.

Выполнено моделирование процессов при реализации ТТСО₂ методом конечных элементов, которое подтвердило возможность достижения протяженности плато более 24 ч и позволило произвести оценку распределения температур по высоте термометрового канала.

Произведена оценка расширенной неопределенности $U_m = 0,49$ мК при $k = 2$ для разработанной модели реализации ТТСО₂, без учета случайной составляющей.

Глава 3. Разработка ампулы реперной точки и исследование методов реализации тройной точки диоксида углерода

3.1 Обоснование принципов построения, разработка и изготовление макета ампулы тройной точки диоксида

Для подтверждения результатов, приведенных в главе 2, и для оценки полного бюджета неопределенностей, структура которого приведена в таб. 15, с учетом случайных составляющих по типу A , необходимо провести исследование на макете ампулы для реализации TTCO_2 . На основе моделирования, проведенного в главе 2, совместно с ООО НПП «Элемер» был подготовлен эскиз макета ампулы (приложение Б) и сформулированы требования к макету:

1. в качестве материала оболочки применяется нержавеющая сталь марки 12X18H10T;
2. диаметр внешней стенки $D=63..64$ мм;
3. исполнительная толщина стенки дна $s_1=1,5...2,0$ мм;
4. высота цилиндрической части 240 мм;
5. масса вещества в ампуле не менее $M=0,42$ кг;
6. выступающая часть термометрового канала не менее 150 мм;
7. чистота CO_2 не хуже 5N;
8. давление внутри макета в интервале от 7,36 до 7,40 МПа при температуре 20 °С;

На основе приведенных требований к макету и эскиза было составлено техническое задание на изготовление макета ампулы TTCO_2 . Изготовление макета выполнено на базе отечественного предприятия ООО НПП «Элемер» [94]. Изготовленный макет представлен на рис. 15.

Контрольные измерения параметров макета на соответствие техническому заданию, показали, что:

1. макет выполнен из нержавеющей стали марки 12X18H10T, что было подтверждено сертификатом;

2. диаметр внешней стенки составил $D=63$ мм;
3. исполнительная толщина стенки днища $s_1=1,8$ мм;
4. высота цилиндрической части составила 240 мм;
5. масса вещества в ампуле составила $M=0,42$ кг;
6. выступающая часть термометрового канала составила 150 мм;
7. чистота CO_2 , согласно представленному сертификату, 5N;
8. было установлено, что вещество внутри макета находится в жидкой фазе при температуре $21,2^\circ\text{C}$, что указывает на то, что давление внутри макета не менее 7,36 МПа.



Рисунок 15 – Макет ампулы TTCO_2

3.2 Программа экспериментальных исследований макета ампулы тройной точки диоксида углерода и подготовка к эксперименту

Программа экспериментальных исследований макета ампулы TTCO_2 включает следующие процедуры:

- поместить макет в криостат и выполнить исследование распределения температуры внутри макета, перемещая ЭТС внутри термометрового канала, при температуре минус 55 °С. При такой температуре вещество внутри макета должно находиться в жидком состоянии;
- выполнить исследование методов реализации TTCO_2 с применением макета и регистрацией значения температуры с ЭТС погруженного в термометровый канал до и во время плато плавления. На основе полученных кривых плато плавления установить протяженность плато, а также произвести оценку расплавленной доли F вещества в процессе реализации TTCO_2 ;
- для каждого из методов выполнить исследование распределения температуры внутри макета, перемещая ЭТС внутри термометрового канала, в процессе реализации TTCO_2 , на участке от $F=0,45$ до $F=0,55$;
- выполнить исследования реализации TTCO_2 с применением макета для подтверждения возможности выполнения полного цикла, включающего подготовку, инициацию и стабилизацию, в течение 8 часов. Выполнить исследование стабильности значения температуры при измерении температуры TTCO_2 последовательно несколькими термометрами;
- выполнить анализ графиков плато плавления, полученных на макете, на основе которого определить температуру в соответствии с МТШ–90, при которой реализуется TTCO_2 ;
- выполнить оценку термодинамикой температуры, при которой реализуется TTCO_2 с применением макета;
- на основе выполненного анализа графиков плавления TTCO_2 , выполнить оценку расширенной неопределенности ($k = 2$) реализации TTCO_2 и расширенной неопределенности ($k = 2$) измерений температуры TTCO_2 .

Для исследования применяются следующие средства измерения и технические средства:

- Для измерения температуры – термометр сопротивления платиновый эталонный ЭТС–1К (ООО НПП "ЭЛЕМЕР", г.Москва) [114];
- Для измерения сопротивления ЭТС – измеритель температуры двухканальный прецизионный МИТ 8.20 (ООО "ИзТех", г.Москва) [113] в комплекте набором однозначных мер электрического сопротивления термостатированных МС3050Т (ООО «ЗИП–Научприбор», г.Краснодар) [111] с номинальными сопротивлениями 100 Ом и 10 Ом;
- Для воспроизведения требуемого режима температуры – термостат переливной прецизионный ТПП–1.3 (ООО "ИзТех", г.Москва) [99];
- Для дополнительного контроля температуры внутри рабочей зоны криостата – термометр сопротивления эталонный ЭТС–100М2 (ИП Лебедева, г.С.–Петербург) [115];

Перед началом исследований макета дополнительно были выполнены исследования криостата, в который будет помещаться макет. Криостат заполнялся этиловым спиртом чистотой 96%. Исследовалась нестабильность поддержания заданного значения температуры (минус 55 °С) и распределения температуры по высоте в центральной части рабочей зоны криостата. По кривой, приведенной на рис. 16, видно, что нестабильность поддержания температуры в термостате не превышает $\pm 0,005$ °С за 24 ч. Определена поправка к значению, установленному на регуляторе термостата, которая составляет +0,013 °С.

Исследование распределения температуры по высоте рабочего объема в криостате проводилось при том же задании температуры минус 55 °С. ЭТС помещался в центральную часть рабочей зоны криостата на глубину 400 мм, где будет располагаться макет, а затем с шагом 20 мм ЭТС поднимался вплоть до глубины погружения 200 мм. Измерения температуры производились на каждом шаге. Результаты измерения распределения температуры в криостате в абсолютном выражении приведены на рис. 17. Как видно по кривой на рис. 17,

перепад температур на глубине погружения от 200 до 400 мм не превышает $\pm 0,005$ °C.

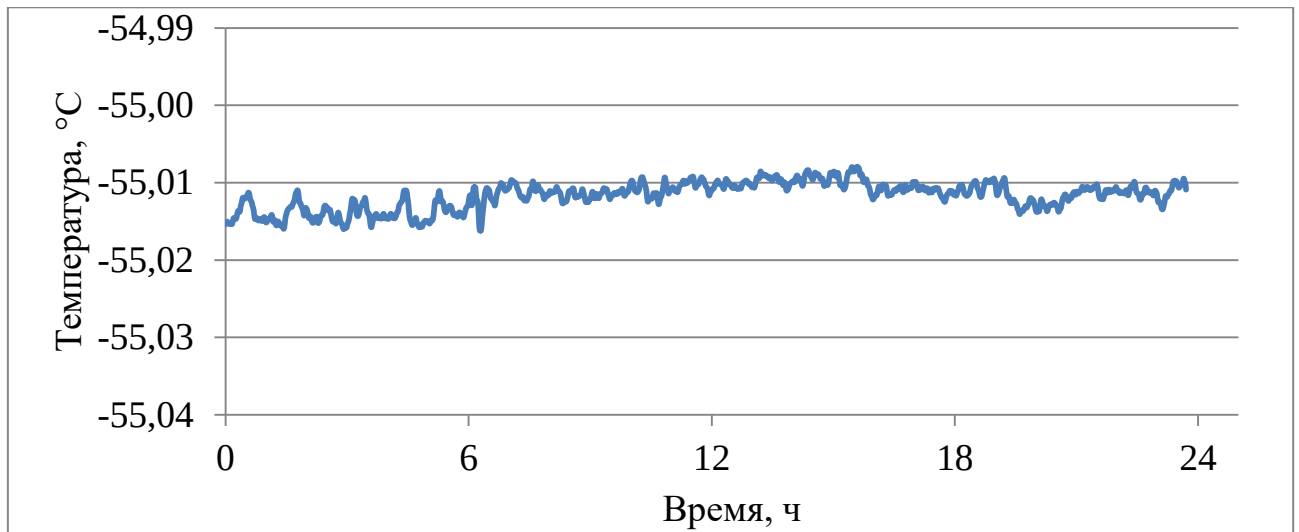


Рисунок 16 – Стабильность поддержания температуры в термостате ТПП–1.3 за 24 ч при установке на регуляторе температуры минус 55 °C

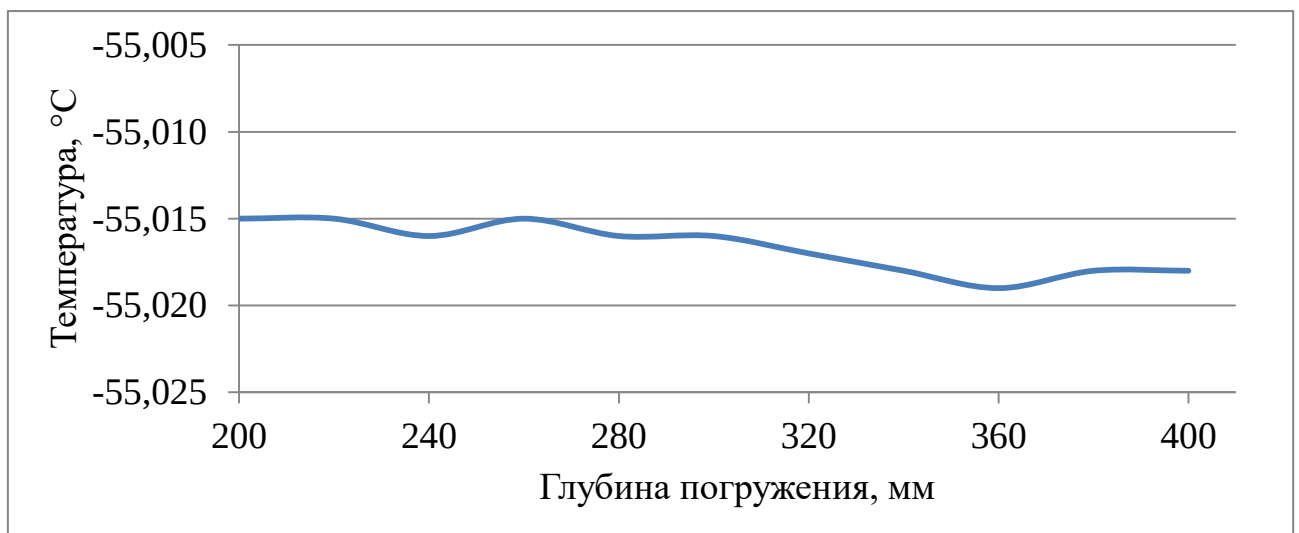


Рисунок 17 – Распределение температуры в термостате ТПП–1.3 на глубине погружения от 200 до 400 мм при задании температуры минус 55 °C

В процессе подготовки к проведению экспериментальных исследований макета установлено, что криостат обеспечивает поддержание температуры в пределах $\pm 0,005$ °C в течение 24 ч при задании минус 55 °C, а распределение температуры на глубине погружения от 200 до 400 мм не превышает $\pm 0,005$ °C, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к установке для реализации ТТСO₂ указанным в разделе 2.1.

3.3 Исследование методов реализации тройной точки диоксида углерода

В процессе проведения исследований в соответствии с программой исследований, макет подвешивался в криостате и фиксировался на крышке, которая входит в стандартную комплектацию ТПП–1.3. Донная часть макета находилась на глубине, приблизительно, 400 мм. Термометровый канал выступал над уровнем крышки на 50 мм. Для подтверждения того, что наличие макета в рабочей зоне криостата не вносит искажения в распределение температуры, было проведено исследование распределения температуры внутри макета. Исследование выполнялось перемещением ЭТС от дна термометрового канала с шагом 20 мм до 200 мм, при задании температуры минус 55 °С. Результаты измерения распределения температуры в криостате в абсолютном выражении приведены на рис. 18. Кривая на рис. 18 показывает, что перепад температур внутри термометрового канала не превышает $\pm 0,003$ °С. Полученное распределение температуры в термометровом канале макета меньше, чем распределение температуры, полученное в криостате в разделе 3.2.

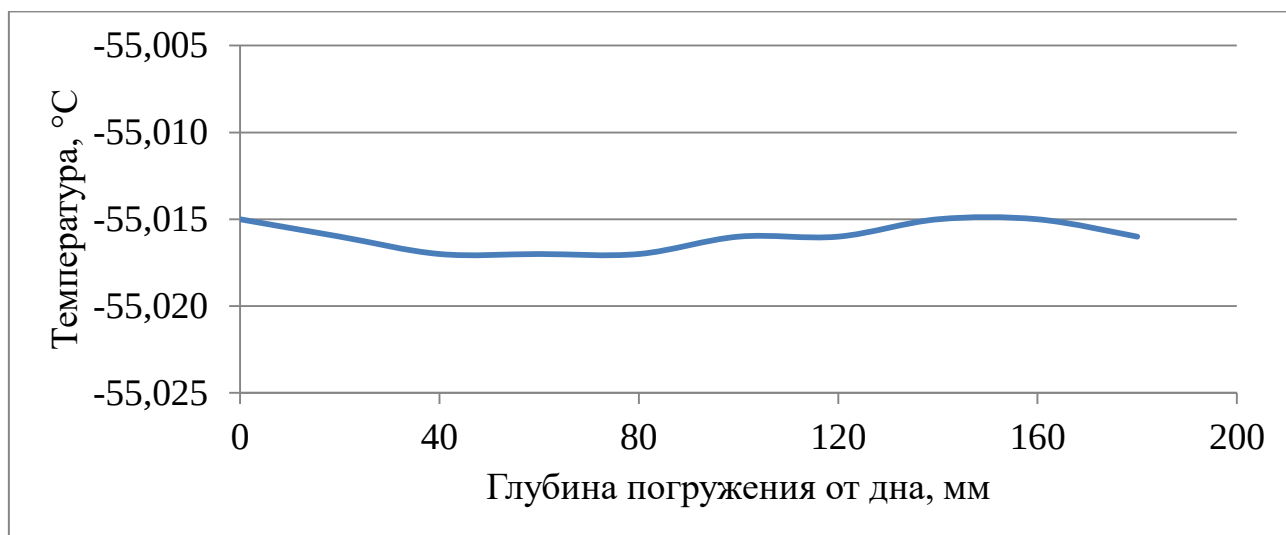


Рисунок 18 – Распределение температуры в термометровом канале макета на глубине погружения от дна до 200 мм при задании температуры минус 55 °С

Исследовались методы с внешним [95] и внутренним [116] намораживанием твердой фазы.

3.3.1 Исследование метода реализации тройной точки диоксида углерода с внешней наморозкой ампулы

При выполнении внешней наморозки необходимо выдержать макет в криостате при температуре на $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше температуры TTCO_2 в течение 24 ч. Затем термостат охлаждается до температуры на $5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже температуры TTCO_2 . Когда фиксируется начало затвердевания по ЭТС, расположенному в термометровом канале, задание на регуляторе криостата устанавливается на $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже температуры TTCO_2 до окончания процесса затвердевания. После окончания процесса затвердевания макет дополнительно выдерживается в течение 24 ч при том же задании температуры. Далее на регуляторе устанавливается значение температуры на $0,02\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже температуры TTCO_2 и выдерживается в течение 5 часов для равномерного распределения температуры внутри макета и подготовки вещества плавлению. Затем задание на регуляторе устанавливается на $0,015\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше TTCO_2 , что позволит начать процесс плавления. После того как фиксируется начало плавления, ЭТС извлекается и вместо него устанавливается стержневой нагреватель, изображение которого приведено на рис. 19, Стержневой нагреватель имеет мощность тепловыделения 2 Вт. Нагреватель выдерживается в канале в течение 2 ч, что приводит к расплаву 20 % вещества и начальному измерительному участку $F = 0,2$. Затем нагреватель извлекается и в термометровый канал повторно погружается ЭТС и записывается кривая зависимости температуры от времени данной реализации TTCO_2 .

Особенностью данного метода является то, что при такой длительной подготовке примеси в CO_2 могут равномерно распределиться и не исказить кривую плавления [41], а так же уменьшена вероятность образования хаотичных дендритов внутри макета [117]. Одним из ограничений является значительное время подготовки: дважды макет необходимо выдержать по 24 ч без учета временных затрат на процесс затвердевания и подплав нагревателем, что в сумме может занимать более 55 ч. Другим ограничением является то, что в

связи со значительным увеличением плотности CO_2 при переходе из жидкой фазы в твердую, наморозка таким методом может привести к понижению уровня вещества вблизи термометрового канала.

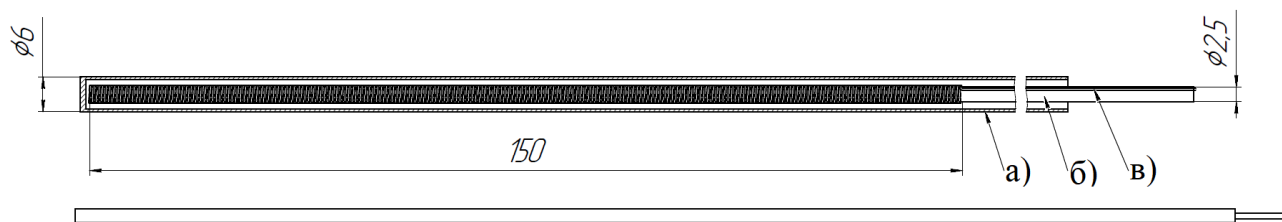


Рисунок 19 – Стержневой нагреватель: а) медная гильза, б) трубка из оксида алюминия, в) проволока марки ПЭТВ–2

Для валидации ранее полученных результатов [95] с таким методом наморозки, а также для подтверждения применимости данного метода на разработанном макете было выполнено два эксперимента по методике, описанной выше. На рис. 20 приведены кривые изменения температуры от времени в термометровом канале и в криостате при реализации данной методики с применением макета. Отмеченные на рис.20 участки указывают на процедуры, которые выполнялись в процессе реализации ТТСО₂ методом внешней наморозки: а) выдерживание в течение 24 ч при задании на 0,2 °С выше температуры ТТСО₂, б) охлаждение при температуре на 5,5 °С ниже ТТСО₂, в) затвердевание при задании регулятора на 0,5 °С ниже температуры ТТСО₂, г) выдерживание 24 ч задании на 0,5 °С ниже температуры ТТСО₂, д) подготовка к плавлению при задании на 0,02 °С ниже температуры ТТСО₂, е) применение стержневого нагревателя, ж) плато плавления ТТСО₂. При наморозке вещества по такой методике переохлаждение составило 7,8 °С. Протяженность процесса затвердевания не превышала 4 ч с деградацией плато равным 0,03 °С.

Для выполнения экстраполяции значения температуры тройной точки к точке $F = 1$ кривые с наименьшим наклоном, соответствующие участку от 15 до 85 ч на рис. 21, были выделены в отдельный график (рис. 22). На этом графике ось абсцисс относится не ко времени, а к доле расплавленного вещества F . Значение разницы температуры между начальной ($F = 0,2$) и конечной ($F = 0,7$)

точками для кривой №1 составляет 1,06 мК, а для кривой № 2 составляет 1,64 мК. Как в разделах 2.4 и 2.5, точкой для анализа воспроизводимости, распределения температуры внутри макета и поправки, связанной с экстраполяцией к точке $F = 1$, использовалась точка, соответствующая $F = 0,5$.

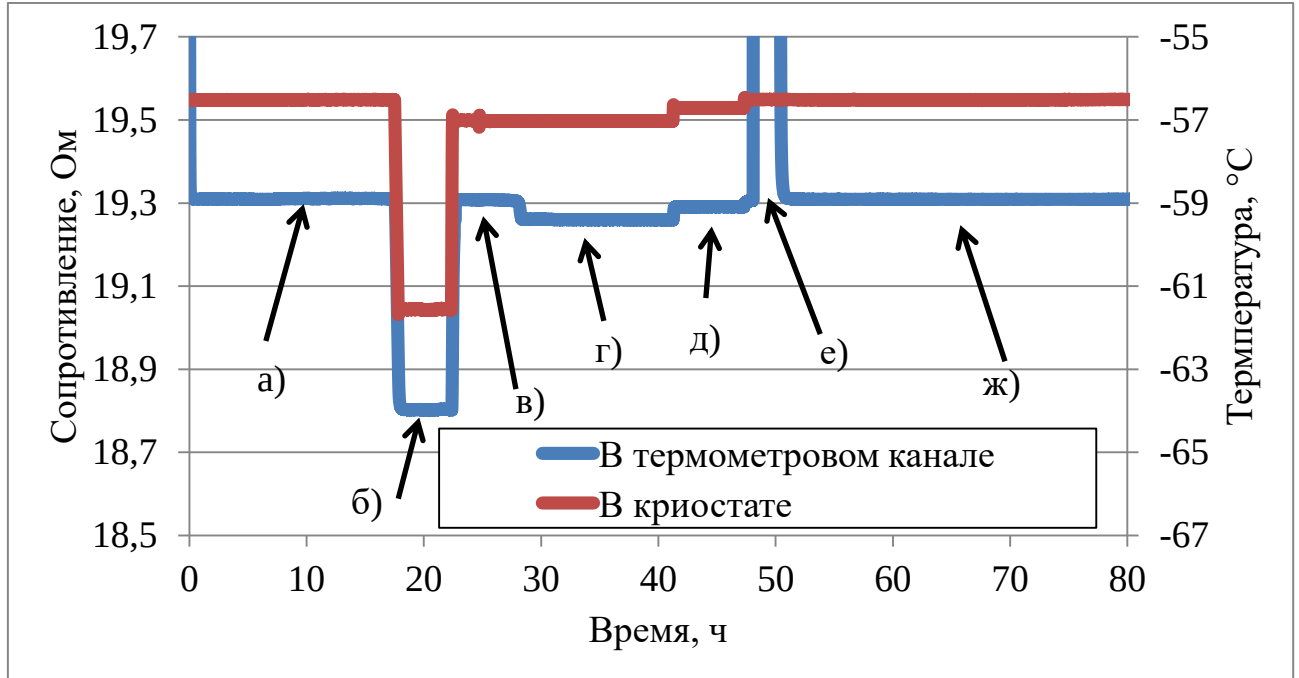


Рисунок 20 – Изменение сопротивления ЭТС в термометровом канале и температуры ЭТС в криостате от времени при реализации внешней наморозки макета

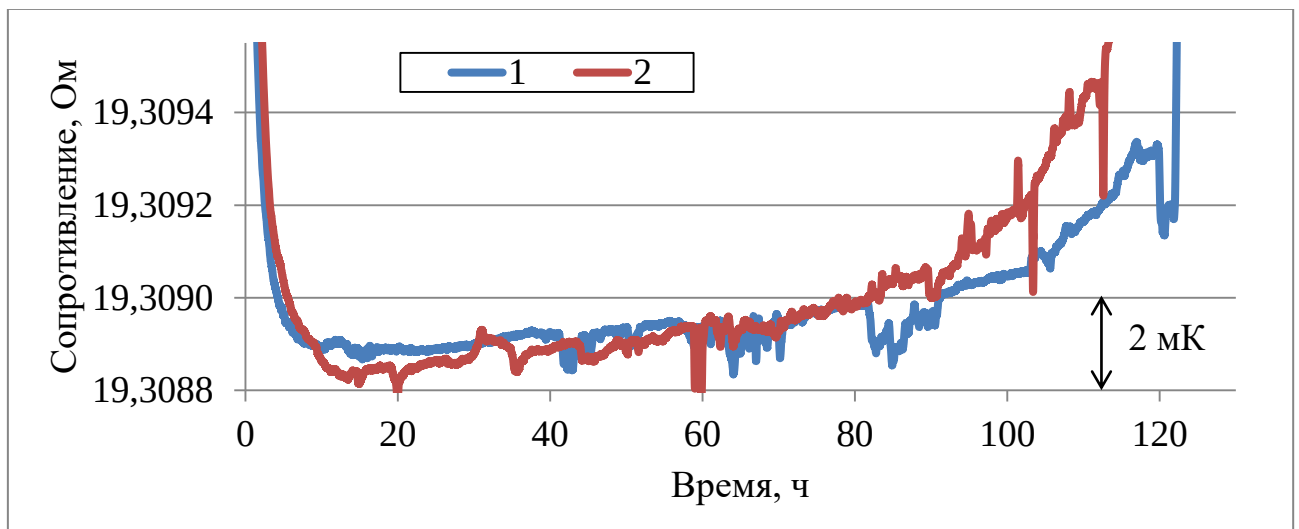


Рисунок 21 – Изменение сопротивления ЭТС от времени (плато TTCO_2) при реализации внешней наморозки макета

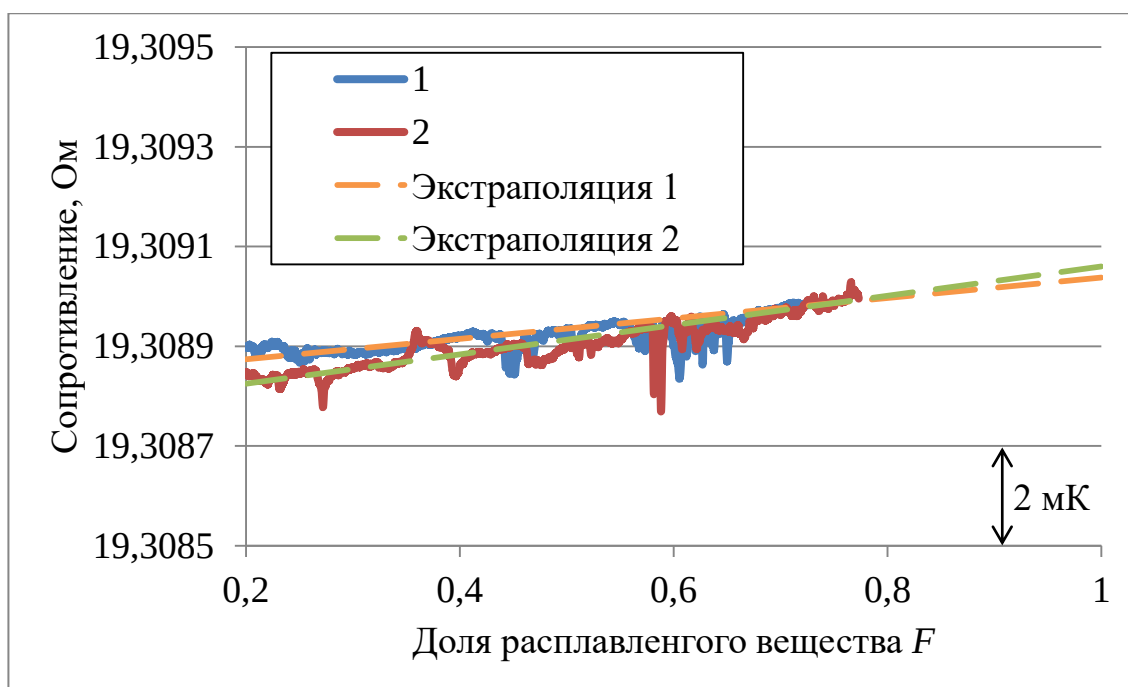


Рисунок 22 – Изменение сопротивления ЭТС в отношении к доле расплавленного вещества для эксперимента с внешней наморозкой и экстраполяционные зависимости для экспериментальных данных

Воспроизводимость реализаций TTCSO_2 с внешним методом наморозки не превысила 0,26 мК. Экстраполяция к точке $F = 1$ выполнялась на основе участков от $F = 0,2$ до $F = 0,7$. Среднее значение поправки для приведения значения температуры TTCSO_2 к точке ликвидуса составляет плюс 1,25 мК.

3.3.2 Исследование метода реализации тройной точки диоксида углерода с внутренней наморозкой ампулы

При выполнении внутренней наморозки необходимо установить задание на регуляторе на 0,015 °С выше температуры TTCSO_2 . Задание на регуляторе не изменяется на протяжении всего процесса реализации TTCSO_2 . Когда регистрируемое значение температуры по ЭТС, погруженному в термометровый канал, будет соответствовать заданию на регуляторе, ЭТС извлекается. В термометровый канал погружается трубка с емкостью для подачи жидкого азота. Термометровый канал заполняется жидким азотом в течение 40 минут, что соответ-

ствуется 2 л жидкого азота и достаточно для перевода CO_2 полностью в твердую фазу. Затем трубка для подачи жидкого азота извлекается из термометрового канала, и последовательно погружаются медные стержни комнатной температуры и выдерживаются в канале по 1 мин каждый. Затем повторно в термометровый канал устанавливается ЭТС. Когда по ЭТС температура соответствует значению на $0,01\text{ }^\circ\text{C}$ ниже температуры TTCO_2 , ЭТС извлекается и производится подплав CO_2 вблизи термометрового канала, для чего в канал снова последовательно погружается два медных стержня комнатной температуры и выдерживаются в канале по 1 мин каждый. Затем в термометровый канал повторно погружается ЭТС и записывается кривая зависимости температуры от времени данной реализации TTCO_2 .

Особенностью данного метода является то, что время подготовки требует менее 24 ч. Другим преимуществом является образование высокого уровня мантии твердой фазы CO_2 вблизи термометрового канала. Ограничением этого метода является отсутствие информации о начальной точке F кривой реализации TTCO_2 , которая необходима для подробного анализа кривых плавления, что требует дополнительных исследований.

С внутренним методом наморозки была выполнена серия из пяти экспериментов с реализацией TTCO_2 , записи которых приведены на рис. 23. Кривые приведены с момента погружения ЭТС после подплава медными стержнями вплоть до момента, когда ЭТС принимает температуру рабочей жидкости в криостате, что означает полный расплав вещества внутри макета. Для всех кривых полная длительность процесса не превысила 85 ч, стабилизация ЭТС после погружения занимает менее 10 ч, а участок после окончания плато не превышает 5 ч. Средняя протяженность плато для пяти экспериментов равна 70 ч, что подтверждает теоретическое положение о реализации плато протяженностью больше 24 ч с применением метода внутренней наморозки.

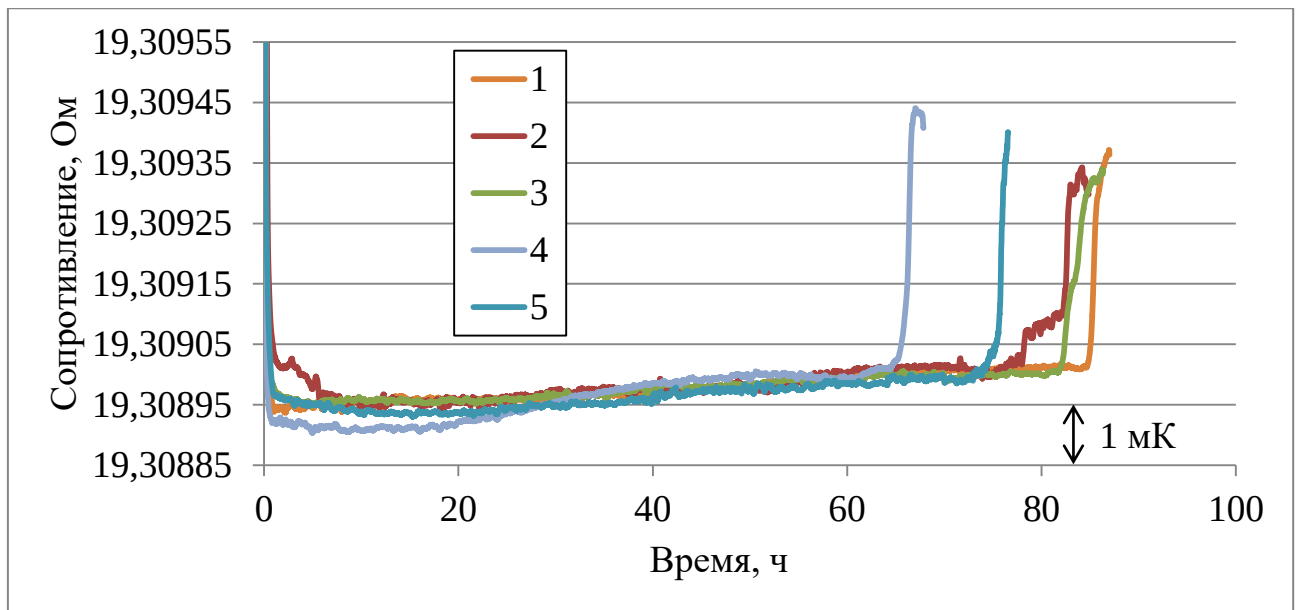


Рисунок 23 – Изменение сопротивления ЭТС от времени (плато TTCSO_2) при реализации внутренней наморозки макета

Для выполнения экстраполяции значения температуры тройной точки к точке $F = 1$ был выполнен дополнительный эксперимент, в котором для подплава твердой фазы CO_2 вместо медных стержней применялся стержневой нагреватель. Стержневой нагреватель мощностью 2 Вт выдерживался 2 ч в термометровом канале, что соответствовало расплаву 20 % вещества и начальному измерительному участку $F = 0,2$. Зависимость изменения сопротивления ЭТС от времени для этого эксперимента приведена на рис. 24. Как видно по кривой на рис. 24, участок стабилизации ЭТС после погружения заканчивается через 14 ч, а участок после окончания плато длился 2 ч. Результаты дополнительно эксперимента показывают, что применение стержневого нагревателя увеличивают время стабилизации ЭТС после погружения, как и в экспериментах с внешней наморозкой, время стабилизации превышает 10 часов. Протяженность плато составляет 54 ч, что соответствует 20 % расплавленного вещества и начальному измерительному участку $F = 0,20$. На основе результатов этого эксперимента было принято решение за начальную точку измерения для кривых на рис. 23 принимать точку $F = 0,05$, что связано с подплавом твердой фазы CO_2 медными стержнями, а также расплавом вещества вблизи внешней стенки макета.

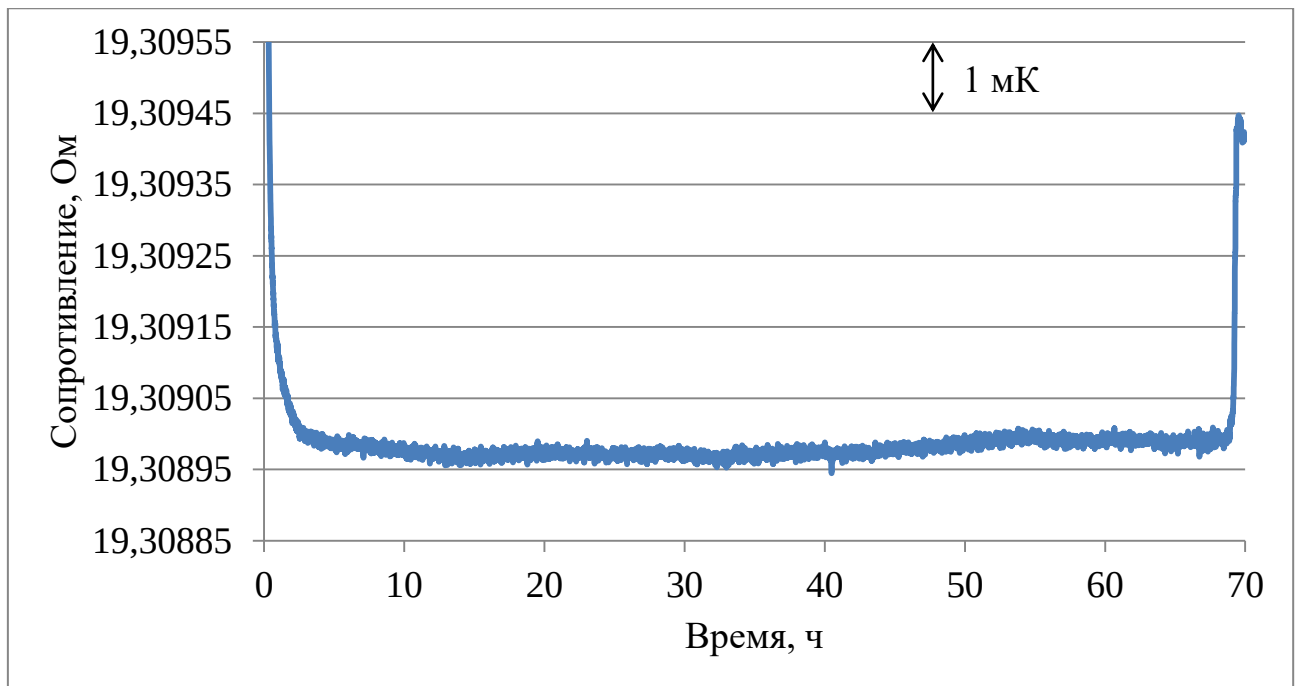


Рисунок 24 – Изменение сопротивления ЭТС от времени (плато TTCO_2) при реализации внутренней наморозки макета с применением стержневого нагревателя

Кривые пяти экспериментов, приведенные на рис. 23, были выделены в отдельный график (рис. 25), где ось абсцисс относится к доле расплавленного вещества F . График с экстраполяционными зависимостями для кривых на рис. 25 приведен на рис. 26. Среднее значение разницы температуры между начальной ($F = 0,05$) и конечной ($F = 0,9$) точками для пяти экспериментов составляет 0,57 мК. Воспроизводимость реализации TTCO_2 с внутренним методом наморозки на участке $F = 0,5$ не превысила 0,021 мК, а наибольшее значение отклонения температуры в этой точке между всеми экспериментами не превышает 0,12 мК. Экстраполяция к точке $F = 1$ выполнялась на основе участков от $F = 0,05$ до $F = 0,9$. Среднее значение поправки для приведения значения температуры TTCO_2 к точке ликвидуса составляет плюс 0,35 мК.

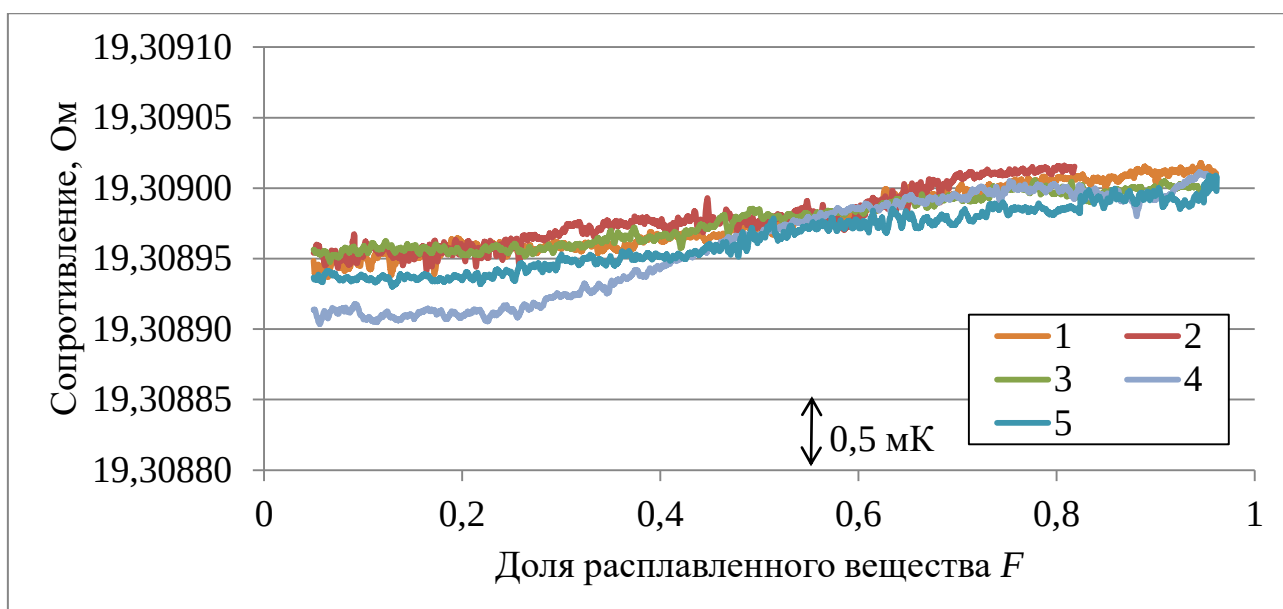


Рисунок 25 – Изменение сопротивления ЭТС в отношении к доле расплавленного вещества для эксперимента с внутренней наморозкой

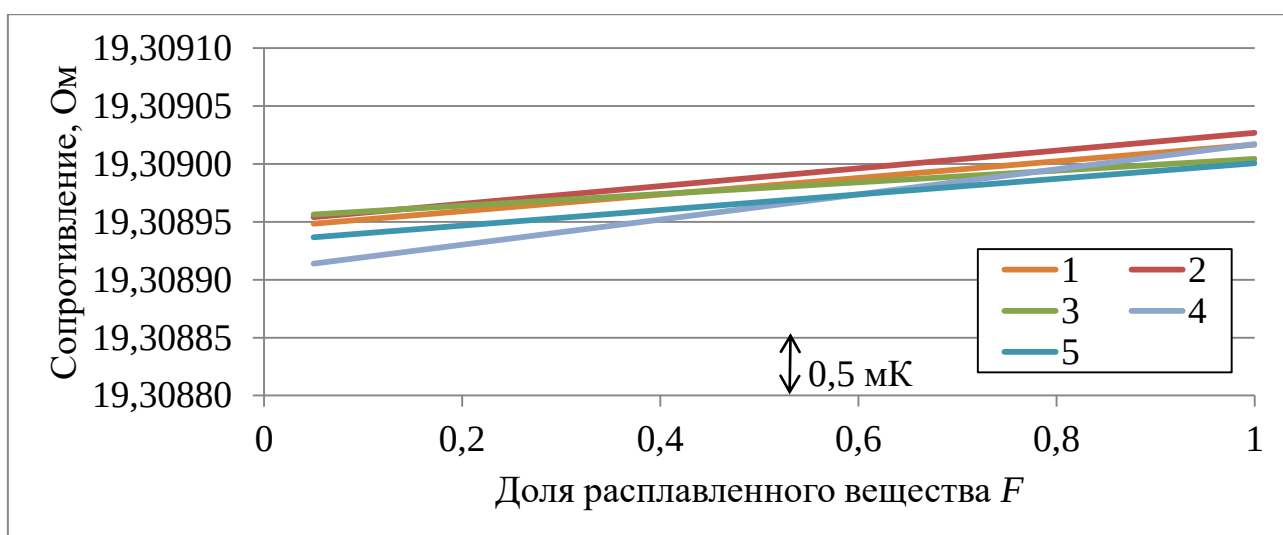


Рисунок 26 – Экстраполяционные зависимости для сопротивления ЭТС в отношении к доле расплавленного вещества

Анализ результатов раздела 3.3.1 и 3.3.2 подтверждает теоретическое положение о зависимости наклона плато плавления от метода реализации, что выражается в длительном участке стабилизации термометра после окончания измерительной части плато плавления. Протяженность измерительных участков для двух методов равны, однако применение метода с внутренней наморозкой позволяет среднее значение разницы температуры между начальной и конечной

точками не более 0,57 мК, что в два раза меньше, чем для метода с внешней наморозкой.

3.3.3 Исследование распределения температуры внутри ампулы в процессе реализации тройной точки диоксида углерода различными методами

Распределение температуры внутри ампулы для метода с внутренней и внешней наморозкой в процессе реализации TTCSO_2 исследовалось на участке от $F=0,45$ до $F=0,55$. Соответствующий временной участок определялся на основе результатов экспериментов, приведенных в разделах 3.3.2 и 3.3.1. Для метода с внешней наморозкой ампулы участок от $F=0,45$ до $F=0,55$ наступает спустя 40 ч от начала плато плавления, а для метода с внутренней наморозкой спустя 35 ч от начала плато плавления.

Для исследования распределения температуры ЭТС, расположенный на дне термометрового канала, последовательно поднимался на высоту:

- до 30 мм, что соответствует середине высоты ЧЭ и необходимо для оценки неопределенности, обусловленной теплоотводом по термометровому каналу;

- до 100 мм с шагом 20 мм, что необходимо для подтверждения зависимости распределения вещества в ампуле от метода наморозки.

Результаты измерений распределения температуры внутри ампулы для двух методов приведены на рис. 27. Как видно по кривым на рис. 27, перепад температур на высоте середины ЧЭ, с учетом гидростатического давления, составляет $-0,14$ мК для метода с внешней наморозкой и $1,17$ мК для метода с внутренней наморозкой. Также видно, что кривая, соответствующая методу с внешней наморозкой, в интервале от 0 до 60 мм близка к значениям гидростатической зависимости, а перепад на высоте 100 мм составляет $2,44$ мК. С учетом того, что результатом измерения ЧЭ на высоте 60 мм от дна является осредненное значение температуры на высоте от 60 до 100 мм, можно утвер-

ждать, что перепад близкий к гидростатической зависимости обеспечивается на высоте не менее 100 мм. Отклонение значения температуры для кривая, соответствующая методу с внутренней наморозкой, на высоте 100 мм составляет 5,83 мК.

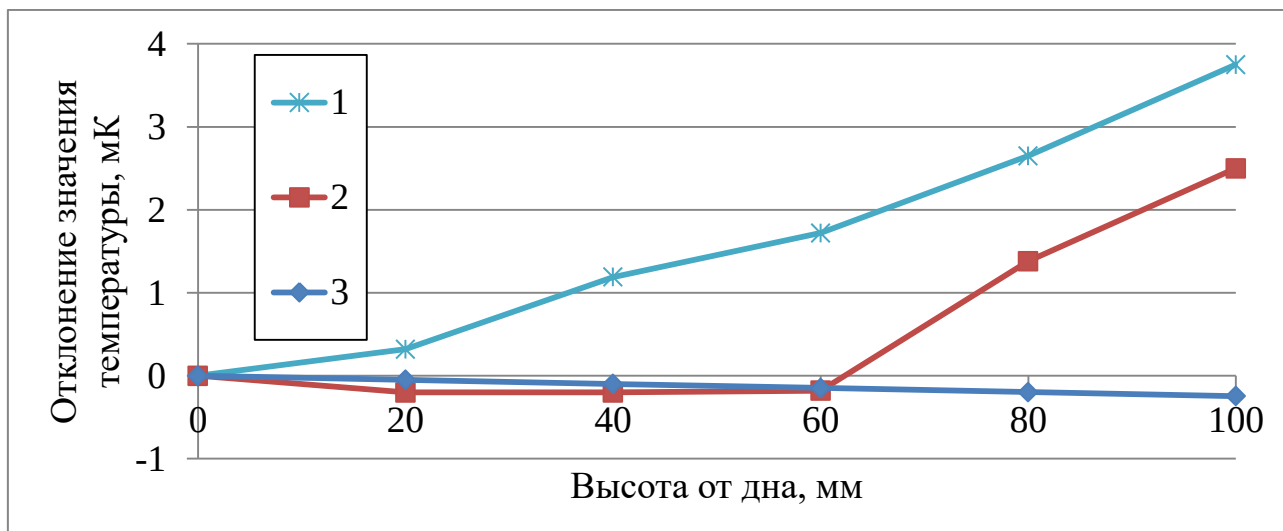


Рисунок 27 – Распределение температуры в ампуле на высоте до 100 мм от дна для двух методов реализации ТТСО₂: 1) для метода с внешней наморозкой; 2) для метода с внутренней наморозкой; 3) теоретическая зависимости гидростатического перепада от глубины погружения

Форма кривых на рис. 27 подтверждает теоретическое положение о зависимости между методом реализации ТТСО₂ и формой распределения вещества в ампуле из-за повышения его плотности при переходе из жидкой в твердую фазу.

3.3.4 Исследование возможности практической реализации тройной точки диоксида углерода

Выполнение за 8 ч полного цикла реализации ТТСО₂, включающего подготовку ампулы с наморозкой вещества, инициацию плато плавления и последующую стабилизацию термометра, необходимо для передачи единицы при сличении ампул или градуировке ЭТС. Форма кривой плато плавления и реги-

стрируемая температура может значительно измениться в случае ускорения процесса подготовки [8] и не соответствовать результатам эксперимента из раздела 3.3.2. Эксперимент по исследованию ускоренной реализации TTCO_2 выполнялся по методике, описанной в разделе 3.3.2, в которой вместо 2 л жидкого азота, использовался 1 л жидкого азота для образования твердой фазы CO_2 .

Результаты трех экспериментов, выполненных по ускоренной методике, представлены на рис. 28. Как видно по представленным результатам, все три эксперимента по выполнению полного цикла реализации TTCO_2 укладываются во временное ограничение 8 ч. Охлаждение криостата до температуры на $0,1^\circ\text{C}$ выше температуры TTCO_2 продолжалось в течение 3 ч. Наморозка макета жидким азотом, и инициация плато продолжалась в течение 1 ч. Стабилизация ЭТС в термометровом канале заняла 0,5 ч. Плато плавления продлилось вплоть до конца временного ограничения и составило не менее 7 ч.

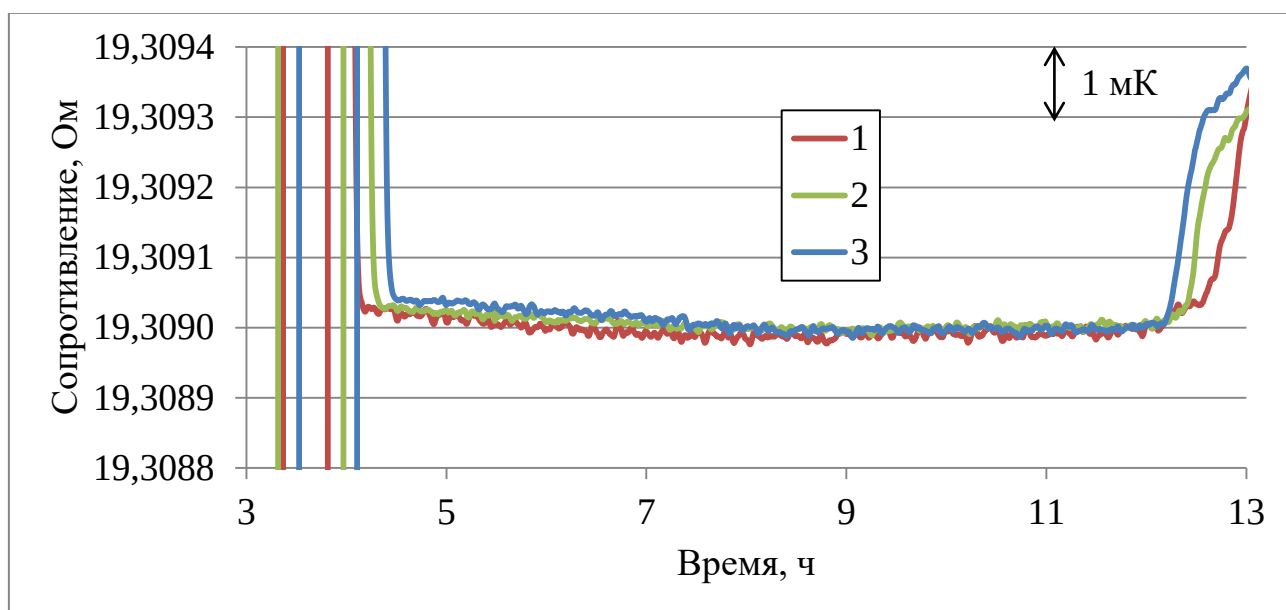


Рисунок 28 – Изменение сопротивления ЭТС от времени для ускоренных реализаций TTCO_2 с внутренней наморозкой

Графики зависимости изменения сопротивления ЭТС от времени для трех экспериментов, приведенных на рис. 28, показывают, что значение сопротивления, соответствующее плато плавления (от 8 до 12 ч), находится в интервале от 19,30898 до 19,30900 Ом, что соответствует результатам

экспериментов, описанным в разделе 3.3.2. Характер участков кривых в интервале от 5 до 8 ч обусловлен тем, что ЭТС принимает значение температуры фазового перехода, а так же с тем, что подплавленный при помощи металлических стержней слой вещества охлаждается за счет запаса скрытой энергии плавления в твердой фазе CO_2 . Перепад температуры на этом участке не превышает 0,35 мК, а стабильность показаний ЭТС на этом участке эквивалентна стабильности показаний ЭТС на участке от 8 до 12 ч, что подтверждается сводным графиком рис. 28, на котором представлена кривая 2 приведённая на рис. 27 и производная сопротивления от времени $dt/d\tau$ для этой кривой. Как видно, в интервале от 4 ч до 12 ч, $|dt/d\tau| \leq 0,001$ мК/сек, что указывает на возможность градуировки ЭТС на этом участке.

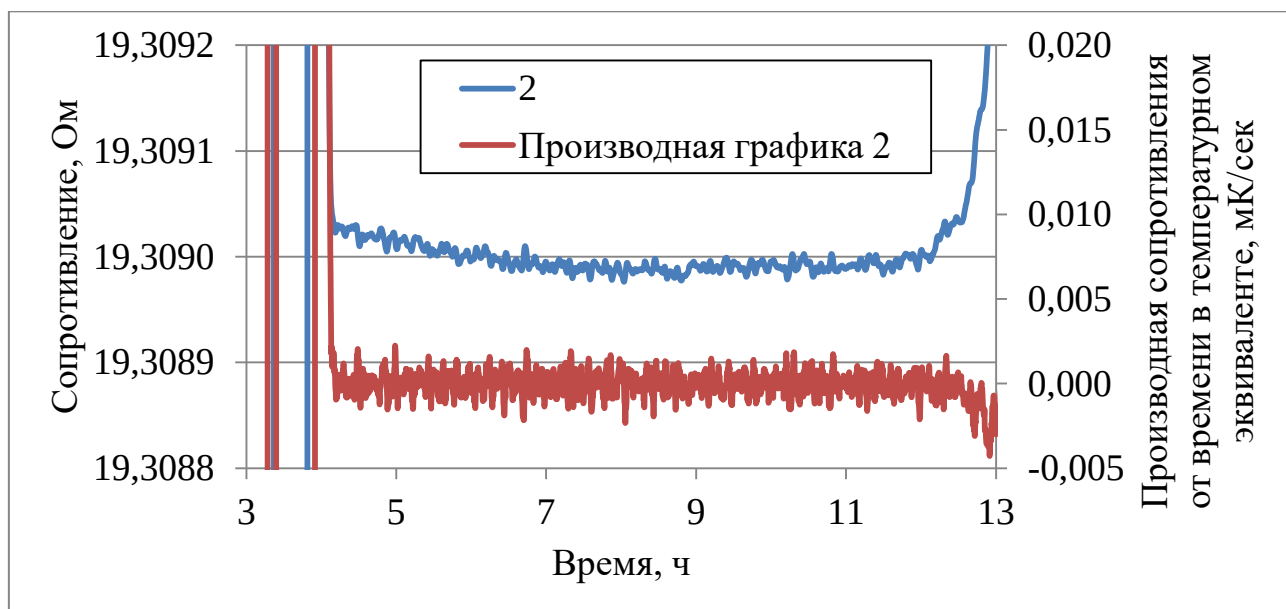


Рисунок 29 – Изменение сопротивления в отношении к доле расплавленного вещества для ускоренных реализаций TTCO_2 с внутренней наморозкой

При погружении ЭТС, нагретый до комнатной температуры, в термометровый канал ампулы, в процессе реализации TTCO_2 , в систему передается дополнительное конечное количество теплоты, что приводит к дополнительному расплаву вещества. В связи с необходимостью выдерживать до стабилизации температуры, регистрируемой ЭТС, измеряемый участок также смещается в сторону окончания плато плавления. В процессе градуировки в ампулу после-

довательно может погружаться от одного до четырех ЭТС, в зависимости от скорости подготовки и протяженности плато. Для исследования стабильности воспроизводимого значения температуры T_{TCSO_2} было проведен дополнительный эксперимент. В эксперименте T_{TCSO_2} воспроизводилась также по ускоренной методике. После стабилизации регистрируемого значения сопротивления ЭТС, выдерживались дополнительно от 30 до 50 мин, затем ЭТС извлекался из термометрового канала и выдерживался при комнатной температуре, до достижения температуры окружающей среды. Далее ЭТС повторно погружался в термометровый канал макета. Такой цикл повторялся, пока не закончился измерительный участок плато плавления. Результаты эксперимента приведены на рис. 30.

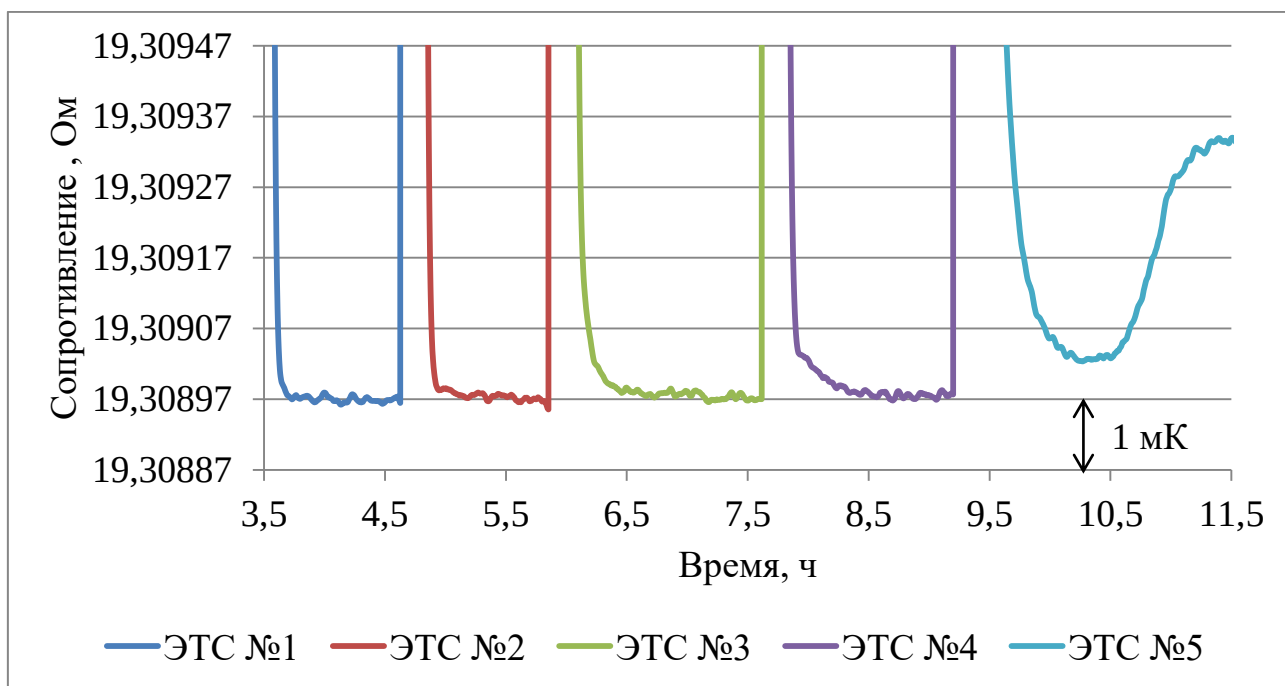


Рисунок 30 – График воспроизводимого значения температуры T_{TCSO_2} при измерении несколькими ЭТС

Погружать ЭТС в термометровый канал можно только термометры комнатной температуры. Если выполнять предварительное охлаждение ЭТС в криостате, то в момент после извлечения ЭТС из криостата, но перед погружением, начнет образовываться конденсат, который после погружения ЭТС в термометровый канал затвердеет и приведет к застреванию или поломке ЭТС.

По кривым на графике 30 видно, что время стабилизации регистрируемого значения ЭТС изменяется от 5 мин для ЭТС №1 до 35 мин для ЭТС №4. После каждого повторного погружения ЭТС в термометровый канал, среднее значение регистрируемой температуры после стабилизации повышалось не более чем 0,03 мК. Стабилизация регистрируемого значения ЭТС №5 длилась более 60 мин, и среднее значение отличалось от остальных более чем на 0,6 мК, а продолжительность стабильного участка составила не более 15 мин, что было ограничено окончанием плато плавления. В ходе эксперимента было установлено, что на одном плато плавления, воспроизведенном по ускоренной методике, можно провести градуировку не менее 4 ЭТС при средней продолжительности измерения одним ЭТС 40 мин.

3.4 Установление значения температуры тройной точки диоксида углерода и оценка расширенной неопределенности измерения и реализации тройной точки диоксида углерода

Температура T_{CO_2} в соответствии с МТШ–90 устанавливается на основе результатов, полученных в разделе 3.3.2, по следующей формуле [39, 41]:

$$T_{90_{CO_2}} = \left(B_0 + \sum_{i=1}^{15} B_i \left(\frac{W_{Ref}^{\frac{1}{6}} - 0,6}{0,35} \right)^i \right) \cdot 273,16 \quad (37)$$

где $T_{90_{CO_2}}$ – температура T_{CO_2} в соответствии с МТШ–90, К;

W_{Ref} – значение стандартной функции МТШ–90 при температуре, измеренной ЭТС;

B_0, B_i – коэффициенты для обратной стандартной функции МТШ–90, приведенные в таб. 20 [41].

Таблица 20 – Значения коэффициентов для обратной стандартной функции МТШ–90

i	Значение B_i	i	Значение B_i
0	0,183324722	8	–0,075291522
1	0,240975303	9	–0,056470670
2	0,209108771	10	0,076201285
3	0,190439972	11	0,123893204
4	0,142648498	12	–0,029201193
5	0,077993465	13	–0,091173542
6	0,012475611	14	0,001317696
7	–0,032267127	15	0,026025526

Значение стандартной функции W_{Ref} рассчитывается по следующей формуле [41]:

$$W_{Ref} = W_{CO_2} - A \cdot (W_{CO_2} - 1) + B \cdot (W_{CO_2} - 1) \cdot \ln W_{CO_2} \quad (38)$$

где W_{CO_2} – относительное сопротивление ЭТС соответствующее T_{CO_2} , рассчитанное по формуле (1);

A, B – коэффициенты для функции отклонения от стандартной функции МТШ–90. Определяются в процессе градуировки ЭТС в ампулах для реализации реперных точек эталона высшего разряда.

Значения W_{CO_2} для результатов экспериментов исследования метода реализации T_{CO_2} с внутренней наморозкой ампулы с учетом поправки, обусловленных: экстраполяцией к точке ликвидуса; самонагревом ЭТС измерительным током (формула (32)); гидростатическим давлением (формула (18)), – приведены в таб. 21.

Таблица 21 – Относительное сопротивление ЭТС для T_{CO_2}

W_{CO_2}	Среднее значение W_{CO_2}
0,77244300	0,77244288
0,77244321	
0,77244254	
0,77244303	
0,77244260	

С учетом среднего значения $W_{CO_2} = 0,77244288$, а также значений коэффициентов $A = -2,6292 \cdot 10^{-4}$ и $B = -2,2432 \cdot 10^{-6}$, значение стандартной функции, рассчитанное по формуле (38), $W_{Ref} = 0,77238318$. Подставив W_{Ref} в формулу (37), получим значение температуры T_{CO_2} в соответствии с МТШ–90 $T_{90_{CO_2}} = -56,5585 \text{ °C} = 216,5915 \text{ K}$.

Все источники суммарной стандартной неопределенности воспроизведения температуры T_{CO_2} приведены в таб. 15, а оценка значения суммарной стандартной неопределенности выполнялась по следующей формуле:

$$u_1^2 = u_A^2 + u_B^2 = u_{ns}^2 + u_{rpr}^2 + u_{hyd}^2 + u_{imp}^2 + u_{iso}^2 + u_{liq}^2 + u_{flx}^2 + u_s^2 + u_{res}^2 \quad (39)$$

где u_1 – суммарная стандартная неопределенность воспроизведения температуры TT_{CO_2} , мК;

u_A – значение стандартной неопределенности по типу А, мК;

u_B – значение стандартной неопределенности по типу В, мК;

u_{ns} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием шумов при измерении сопротивления и других случайных эффектов, мК;

u_{rpr} – значение стандартной неопределенности, обусловленное воспроизводимостью температуры TT_{CO_2} , мК;

u_{hyd} – значение стандартной неопределенности, обусловленное внесением поправки на гидростатическое давление, мК;

u_{imp} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием внесения поправки влияния примесей в ампуле, мК;

u_{iso} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием внесения поправки изотопного состава вещества в ампуле, мК;

u_{liq} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием внесения поправки при экстраполяции к точке ликвидуса, мК;

u_{flx} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием теплоотвода по термометровому каналу, мК;

u_s – значение стандартной неопределенности, обусловленное внесением поправки влияния самонагрева термометра измерительным током, мК;

u_{res} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием измерения электроизмерительного оборудования, мК.

Оценка значений всех систематических составляющих суммарной стандартной неопределенности приведена в разделе 2.5. На основе результатов, полученных в разделе 3.3.2 и 3.3.3, были уточнены данные для оценки неопределенностей, обусловленных внесением поправки при экстраполяции к точке ликвидуса и теплоотводом по термометровому каналу. Подставляя в формулу (28) значение поправки $T_{liq} = +0,35$ мК, получим значение стандартной неопре-

деленности, обусловленной внесением поправки при экстраполяции к точке ликвидуса, $u_{liq} = 0,202$ мК. Отклонение температуры, связанное с теплоотводом по термометровому каналу с учетом гидростатической поправки на высоте ЧЭ, составило минус 0,15 мК, тогда по формуле (29), значение стандартной неопределенности, обусловленной внесением этой поправки, составит $u_{flx} = 0,087$ мК.

Оценка значения стандартной неопределенности, обусловленной влиянием шумов при измерении сопротивления ЭТС и других случайных эффектов выполнялась по следующей формуле:

$$u_{ns} = \sqrt{\left(\frac{\sum_i^n (R_i - \bar{R})^2}{n(n-1)} \right) / \left(\frac{dR}{dT} \right)^2} \quad (40)$$

где R_i – значение сопротивления ЭТС в i -ой точке, Ом;

i – порядковый номер зарегистрированных измерений сопротивления ЭТС;

dR/dT – температурная чувствительность для ЭТС с номинальным сопротивлением 25 Ом, которая при температуре $TTCO_2$ составляет 0,000104 Ом/мК;

n – количество измерений в выборке.

Оценка u_{ns} проводилась на выборке из 100 последовательно измеренных значений сопротивления ЭТС при $F = 0,5$ и составила $u_{ns} = 0,011$ мК.

Оценка значения стандартной неопределенности, обусловленной воспроизводимостью температуры $TTCO_2$ выполнялась по следующей формуле:

$$u_{rpr} = \sqrt{\left(\frac{\sum_i^n (W_i - \bar{W})^2}{n(n-1)} \right) / \left(\frac{dW}{dT} \right)^2} \quad (41)$$

где W_i – относительное сопротивление сопротивления ЭТС для i -ого эксперимента;

i – порядковый номер эксперимента;

dW/dT – температурная чувствительность для ЭТС с номинальным сопротивлением 25 Ом, которая при температуре $TTCO_2$ составляет $4,15 \cdot 10^{-6} \text{ мК}^{-1}$;

n – количество экспериментов в выборке.

Оценка значения u_{rpr} проводилась на выборке из 5 экспериментов, приведенных в таб. 21 и составила $u_{rpr} = 0,031 \text{ мК}$.

Источники суммарной стандартной неопределенности воспроизведения температуры $TTCO_2$, с учетом результатов экспериментов, приведены в таб. 22. Суммарная стандартная неопределенность воспроизведения температуры $TTCO_2$, в соответствии с (40) $u_1 = 0,24 \text{ мК}$, а расширенная неопределенность ($k = 2$) составляет $U_1 = 0,24 \cdot 2 = 0,48 \text{ мК}$.

Полученное экспериментальное значение u_1 подтверждает правильность подходов при выборе применяемых средств измерения и вспомогательного оборудования и подтверждает основные положения и результаты моделирования процессов реализации $TTCO_2$ и оценки метрологических характеристик и обосновывает возможность замены реперной точки ртути на $TTCO_2$ с улучшением метрологических характеристик. Реперная точка ртути воспроизводится с суммарной стандартной неопределенностью не более 0,5 мК. Расширенная неопределенность модели реализации $TTCO_2$ в жидкостном переливном термостате без учёта составляющих неопределенностей по типу А составила $U_m = 0,49 \text{ мК}$. Значение суммарной стандартной неопределенности, полученное на основе результатов экспериментов, составило $U_1 = 0,48 \text{ мК}$. Значения U_m и U_1 меньше 0,5 мК и их значения сопоставимы, что позволяет сделать вывод о возможности прогнозировать результат при проектировании технических средств и методик их применения на основе проведенного моделирования, с расширенной неопределенностью воспроизведения $TTCO_2$ не превышающей 0,5 мК.

Таблица 22 – Составляющие суммарной стандартной неопределённости воспроизведения температуры TTCO_2

Источник неопределенности	Обозначение	Тип	Закон распределения	Значение, мК
Случайные эффекты при измерении стержневым ЭТС	u_{ns}	A	Нормальный	0,011
Воспроизводимость температуры TTCO_2	u_{rpr}	A	Нормальный	0,031
Гидростатическое давление	u_{hyd}	B	Равномерный	0,042
Наличие примесей в CO_2	u_{imp}	B	Равномерный	0,052
Изотопный состав CO_2	u_{iso}	B	Равномерный	0,021
Экстраполяция к точке ликвидуса	u_{liq}	B	Равномерный	0,202
Самонагрев ЭТС измерительным током	u_s	B	Нормальный	0,056
Электроизмерительное оборудование	u_{res}	B	Нормальный	0,038
Теплоотвод по термометровому каналу	u_{flx}	B	Равномерный	0,087

Оценка суммарной стандартной неопределенности измерения температуры TTCO_2 отличается от суммарной стандартной неопределенности воспроизведения температуры TTCO_2 тем, что для измерения необходимо применять ЭТС и устанавливать значение в соответствии с МТШ–90, поэтому формула (39) была дополнена двумя слагаемыми, обусловленными влиянием градуировочной характеристики ЭТС и влиянием результатов измерения в ТТВ. Оценка суммарной стандартной неопределенности измерения температуры TTCO_2 проводилась по следующей формуле:

$$u_2^2 = u_1^2 + u_{ref}^2 + u_{NU1}^2 + u_{NU3}^2 + u_W^2 \quad (42)$$

где u_2 – суммарная стандартная неопределенность измерения температуры TTCO_2 , мК;

u_1 – суммарная стандартная неопределенность воспроизведения температуры TTCO_2 , мК;

u_{ref} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием градуировочных точек ЭТС на измеряемую температуру, мК;

u_{NU1} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием неединственности шкалы 1–го типа, мК;

u_{NU3} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием неединственности шкалы 3–го типа, мК;

u_W – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием результатов измерения ТТВ для определения W , мК.

Оценка значения стандартной неопределенности, обусловленной влиянием градуировочных точек ЭТС на измеряемую температуру выполнялась по следующей формуле [41]:

$$u_{ref} = \sqrt{f(CO_2)_{TPW}^2 \cdot u_{TPW}^2 + f(CO_2)_{Hg}^2 \cdot u_{Hg}^2 + f(CO_2)_{Ar}^2 \cdot u_{Ar}^2} \quad (43)$$

где u_{TPW} , u_{Hg} , u_{Ar} – значение стандартной неопределенности измерения температуры ЭТС в реперных точках ТТВ, ртути и аргона, соответственно, мК;

$f(CO_2)_{TPW}$, $f(CO_2)_{Hg}$, $f(CO_2)_{Ar}$, – коэффициенты чувствительности для градуировочных точек (ТТВ, ртуть и аргон, соответственно) при измерении температуры TT_{CO_2} , которые рассчитывались в соответствии с [41].

В соответствии с результатами определения метрологических характеристик ГВЭТ единицы температуры в диапазоне от 83,8058 К до 273,16 К при последней аттестации, ЭТС из состава ГВЭТ имеет следующие значения стандартной неопределенности измерения температуры ЭТС в реперных точках: $u_{TPW} = 0,1$ мК; $u_{Hg} = 0,3$ мК; $u_{Ar} = 0,4$ мК. Коэффициенты чувствительности для градуировочных точек (ТТВ, ртуть и аргон, соответственно) при измерении температуры TT_{CO_2} имеют следующие значения: $f(CO_2)_{TPW} = -0,384$; $f(CO_2)_{Hg} = 1,365$; $f(CO_2)_{Ar} = 0,019$. Полученная оценка u_{ref} при температуре TT_{CO_2} составила $u_{ref} = 0,411$ мК.

Оценка значения стандартной неопределенности, обусловленной влиянием неединственности шкалы 1–го типа выполнялась по следующей формуле [118]:

$$u_{NU1} = \sqrt{\sum_{i=1}^5 A_i (T_{CO_2} - T_0)^i} \quad (44)$$

где A_i – коэффициент функции зависимости влияния неединственности шкалы 1–го типа от температуры. Значение коэффициентов A_i приведены в таб. 23;

i – порядковый номер коэффициента A ;

T_{CO_2} – значение температуры ТТСО₂, К;

T_0 – значение температуры нижней градуировочной точки, К.

Нижней градуировочной точкой поддиапазона является реперная точка Ar, тогда $T_0 = 83,8058$ К. Полученная оценка u_{NU1} при температуре ТТСО₂ составила $u_{NU1} = 0,024$ мК.

Таблица 23 – Коэффициенты A_i для градуировочного поддиапазона от 83,8058 К до 273,16 К при измерении температуры в диапазоне от 83,8058 К до 234,3156 К

i	Значение коэффициента A_i
1	$1,26290 \cdot 10^{-2}$
2	$-2,62539 \cdot 10^{-4}$
3	$2,32229 \cdot 10^{-6}$
4	$-1,07172 \cdot 10^{-8}$
5	$2,11043 \cdot 10^{-11}$

Оценка значения стандартной неопределенности, обусловленной влиянием неединственности шкалы 3–го типа выполнялась по следующей формуле [44, 119]:

$$u_{NU3} = \sqrt{2,2 \cdot 10^{-4} \cdot (T_{CO_2} - 83,8058)^{0,75} \cdot (234,3156 - T_{CO_2})^{0,75}} \quad (45)$$

где T_{CO_2} – значение температуры ТТСО₂, К.

Полученная оценка u_{NU3} при температуре ТТСО₂ составила $u_{NU3} = 0,074$ мК.

Оценка значения стандартной неопределенности, обусловленной влиянием результатов измерения ТТВ для определения W выполнялась по следующей формуле [41]:

$$u_W = \sqrt{P_{CO_2}^2 \cdot u_{TPW34}^2} \quad (46)$$

где u_{TPW34} – значение стандартной неопределенности воспроизведения температуры ТТВ ампулой из состава ГЭТ 34–2020, мК;

P_{CO_2} – коэффициент влияния результата измерения температуры ТТВ при определении значения W_{CO_2} по формуле (1).

Значение стандартной неопределенности воспроизведения ТТВ ампулой из состава ГЭТ 34–2020 составляет $u_{TPW34} = 0,036$ мК, а значение $P_{CO_2} = 0,753$ [41]. Полученная оценка u_W для измерения температуры $TTCO_2$ составила $u_W = 0,027$ мК.

Источники суммарной стандартной неопределенности измерения температуры $TTCO_2$ приведены в таб. 24. Стандартная неопределенность измерения температуры $TTCO_2$, в соответствии с (42) $u_2 = 0,485$ мК, а расширенная неопределенность ($k = 2$) составляет $U_2 = 0,485 \cdot 2 = 0,97$ мК.

Таблица 24 – Составляющие суммарной стандартной неопределённости измерения температуры $TTCO_2$

Источник неопределенности	Обозначение	Тип	Закон распределения	Значение, мК
Воспроизведения температуры $TTCO_2$	u_1	В	Нормальный	0,243
Градуировочная характеристика	u_{ref}	В	Нормальный	0,419
Неединственности шкалы 1–го типа	u_{NU1}	В	Нормальный	0,025
Неединственности шкалы 3–го типа	u_{NU3}	В	Нормальный	0,074
Измерение ТТВ	u_W	В	Нормальный	0,027

Значение температуры $TTCO_2$, полученное с применением разработанного макета, составляет $T_{90_{CO_2}} = -56,5585$ °С = 216,5915 К расширенная неопределенность ($k = 2$) $U_2 = 0,97$ мК. Сравнительный график результатов измерения значения температуры $TTCO_2$, полученных национальными метрологическими институтами представлен на рис. 31. Опорное значение температуры определялось, как среднее взвешенное значение результатов всех лабораторий и составило 216,59123 К. По рис. 31 видно, что опорное значение находится в допу-

стимых границах для результатов всех лабораторий, включая результат, полученный с применением макета. Приведенный результат подтверждает теоретическое обоснование реализации T_{TCSO_2} и моделирования процессов при ее воспроизведении с применением выбранных средств измерения и вспомогательного оборудования, методов реализации и выполненную оценку суммарной стандартной неопределенности измерения T_{TCSO_2} .

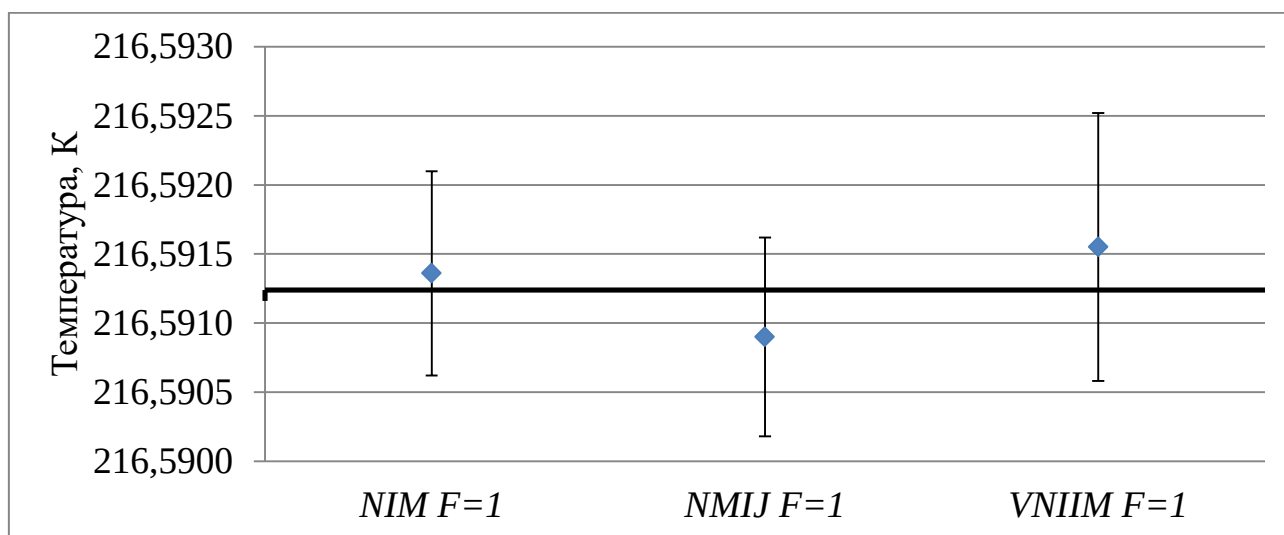


Рисунок 31 – Результаты измерения значения температуры T_{TCSO_2} при $F = 1$ лабораториями NIM [95], NMJJ [15], VNIIM

Полученный результат измерения температуры T_{TCSO_2} в соответствии с МТШ–90 позволил установить значение термодинамической температуры T_{TCSO_2} , что было выполнено впервые. Значение термодинамической температуры T_{TCSO_2} определялось на основе результатов международных исследований отклонения температуры, воспроизводимой на основе МТШ–90, и термодинамической температурой, воспроизводимой на основе нового определения кельвина [37], по следующей формуле:

$$T_{\text{CO}_2} = T90_{\text{CO}_2} + D(T90_{\text{CO}_2}) \quad (47)$$

где $T90_{\text{CO}_2}$ – значение температуры T_{TCSO_2} в соответствии с МТШ–90, °С;

$D(T90_{CO_2})$ – поправка к значению температуры TT_{CO_2} в соответствии с МТШ–90, °С.

Согласно исследованию [37] $D(T90_{CO_2}) = -3,368 \cdot 10^{-3}$ °С, $u_D = 0,175$ мК тогда $T_{CO_2} = 216,5878$ К. Оценка суммарной стандартной неопределенности установления термодинамической температуры TT_{CO_2} была выполнено по следующей формуле:

$$u_T = \sqrt{u_2^2 + u_D^2} \quad (48)$$

где u_2 – суммарная стандартная неопределенность измерения температуры TT_{CO_2} , мК;

u_D – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием внесения поправки отклонения значения термодинамической температуры от значения температуры в соответствии с МТШ–90, мК.

Согласно [37] $u_D = 0,175$ мК, тогда значение суммарной стандартной неопределенности измерения термодинамической температуры TT_{CO_2} $u_T = 0,515$ мК а расширенная неопределенность ($k = 2$) составляет $U_T = 0,515 \cdot 2 = 1,03$ мК.

3.5 Выводы к главе 3

В результате проведенных, в главе 3, экспериментальных исследований достигнуты следующие результаты.

Разработан и изготовлен макет ампулы для реализации TTCO_2 и исследованы метрологические характеристики.

Результаты экспериментальных исследований методов реализации TTCO_2 подтверждают теоретическое положение о реализации плато протяженностью больше 24 ч.

Анализ кривых плавления, полученных по результатам экспериментальных исследований методов реализации TTCO_2 , подтверждают теоретическое положение о зависимости наклона плато плавления от метода реализации. Протяженность измерительных участков для двух методов равны, однако применение метода с внутренней наморозкой позволяет среднее значение разницы температуры между начальной и конечной точками не более 0,57 мК, что в два раза меньше, чем для метода с внешней наморозкой.

Результаты экспериментальных исследований распределения температуры внутри ампулы в процессе реализации TTCO_2 подтверждает теоретическое положение о зависимости между методом реализации TTCO_2 и формой распределения вещества в ампуле из-за повышения его плотности при переходе из жидкой в твердую фазу.

Выполнена оценка расширенной неопределенности ($k = 2$) воспроизведения температуры TTCO_2 $U_1 = 0,48$ мК. Полученное значение U_1 подтверждает теоретическое обоснование моделирования процессов реализации TTCO_2 и подтверждает теоретическое положение о возможности реализации ампулой, пригодной для градуировки стержневых ЭТС, температуры TTCO_2 с расширенной неопределенностью ($k = 2$) не превышающей неопределенность реализации реперной точки ртути (0,5 мК).

Выполнено измерение и установлено значение температуры TTCO_2 в соответствии с МТШ–90, $T_{90_{\text{CO}_2}} = 216,5915 \text{ К}$ с расширенной неопределенностью ($k = 2$) $U_2 = 0,97 \text{ мК}$.

Обосновано и определено значение термодинамической температуры TTCO_2 , $T_{\text{CO}_2} = 216,5878 \text{ К}$ с расширенной неопределенностью ($k = 2$) $U_T = 1,03 \text{ мК}$.

Глава 4. Обоснование основных положений и разработка проекта методики передачи единицы температуры в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С в соответствии с МТШ–90 с применением ампулы тройной точки диоксида углерода

4.1 Разработка основных положений методики градуировки стержневых ЭТС в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С в соответствии с МТШ–90 с применением ампулы тройной точки диоксида углерода

Одним из видов передачи единицы температуры является градуировка ЭТС. Для стержневых ЭТС в диапазоне температуры от минус 189,3442 °С до 0,01 °С в процессе градуировки устанавливается одна из двух градуировочных зависимостей: на основе трех реперных точек (ТТВ, Hg, Ar) – для ГВЭТ и эталонов 0–го разряда; на основе двух реперных точек (ТТВ и Hg, либо N₂) – для эталонов 1, 2, 3–го разрядов [40, 75]. С учетом полученных результатов в главе 3, ампула для реализации ТТСО₂ может быть включена в состав ГВЭТ, в случае сличения ее с ГЭТ, и применяться для градуировки ЭТС 0, 1, 2, 3–го разрядов. Основные положения методики градуировки ЭТС в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С в соответствии с МТШ–90 с применением ампулы ТТСО₂, должны включать: требования к применяемым СИ и вспомогательному оборудованию, методику воспроизведения температуры ТТСО₂, процедуру расчета индивидуальной функции отклонения от стандартной функции МТШ–90, оценку метрологических характеристик градуировки ЭТС при температуре ТТСО₂.

К требуемым СИ, вспомогательному оборудованию и техническим средствам относятся:

– Термостат, который применяется для воспроизведения и поддержаний заданного значения температуры. Диапазон воспроизведения температуры от минус 60 °С до 0 °С, нестабильность поддержания не хуже 0,01 °С, распределе-

ние температуры по высоте не хуже $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$, глубина погружения не менее 430 мм;

- ЭТС 3–го разряда, который применяется в качестве контрольного ЭТС для контроля температуры в ампуле. Диапазон измерения температуры от минус $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ до 0°C , доверительные границы абсолютной погрешности не хуже от $0,05\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $0,02\text{ }^{\circ}\text{C}$;

- Вторичный преобразователь, измеритель температуры прецизионный, который применяется для измерения сопротивления контрольного или градуируемого ЭТС;

- Набор однозначных мер электрического сопротивления, который необходимо применять в комплекте с измерителем температуры двухканальным прецизионным в случае градуировки ЭТС из состава ГВЭТ или эталонов 0–го разряда. Класс точности не ниже 0,001;

- Аппаратура для реализации ТТВ, которая применяется для определения W_{CO_2} по формуле (1);

- Сосуд Дьюара с жидким N_2 объемом не менее 1 л, который необходим для наморозки CO_2 в ампуле;

- Воронка или емкость, которая применяется для подачи жидкого N_2 в термометровый канал.

Для воспроизведения температуры TTCO_2 ампулу необходимо расположить в термостате на глубине 400 мм. Установить задание на регуляторе термостата на $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше температуры TTCO_2 . В термометровый канал поместить контрольный ЭТС. Когда регистрируемое значение температуры будет соответствовать заданию на регуляторе, контрольный ЭТС извлечь. В термометровый канал погрузить емкость для подачи жидкого азота. Термометровый канал заполнить жидким азотом и поддерживать в течение 20 минут, что соответствует 1 л жидкого азота. Затем емкость для подачи жидкого азота извлечь из термометрового канала, и последовательно погрузить два медных стержня комнатной температуры и выдержать в канале по 1 мин каждый. Затем повторно в термо-

метровый канал установить контрольный ЭТС. Когда по контрольному ЭТС температура соответствует значению на 0,02 °С ниже температуры ТТСО₂, контрольный ЭТС извлечь и осуществить подплав СО₂ вблизи термометрового канала, для чего в канал последовательно погрузить три медных стержня комнатной температуры и выдержать в канале по 1 мин каждый. Затем в термометровый канал погрузить градуируемый ЭТС. Когда регистрируемое значение температуры стабилизируется, выдержать термометр в ампуле еще 15 минут и определить среднее значение сопротивления для этого участка. При градуировке ЭТС из состава ГВЭТ и 0-го разряда необходимо провести дополнительные измерения для определения поправки, обусловленной влиянием самонагрева термометра измерительным током. Затем извлечь ЭТС из ампулы и выдержать при комнатной температуре не менее 15 минут. Далее провести измерение сопротивления в ампуле для реализации ТТВ.

Для установления индивидуальной функции отклонения от стандартной функции МТШ–90 на основе результатов измерения в трех градуировочных точках (ТТВ, СО₂, Ar) необходимо установить коэффициенты A и B . Сначала необходимо определить W_{CO_2} , W_{Ar} по формуле (1). Далее составляется и решается система уравнений, которая для диапазона от 83,8058 К до 273,16 К имеет вид [41]:

$$\begin{aligned} W_{CO_2} - W(T90_{CO_2})_{Ref} &= A \cdot (W_{CO_2} - 1) + B \cdot (W_{CO_2} - 1) \cdot \ln W_{CO_2} \\ W_{Ar} - W(T90_{Ar})_{Ref} &= A \cdot (W_{Ar} - 1) + B \cdot (W_{Ar} - 1) \cdot \ln W_{CO_2} \end{aligned} \quad (49)$$

где W_{CO_2} , W_{Ar} – относительное сопротивление ЭТС соответствующее ТТСО₂ и тройной точке Ar, определяется на основе результатов измерения сопротивления и рассчитывается по формуле (1);

A , B – коэффициенты для функции отклонения от стандартной функции МТШ–90;

$W(T90_{CO_2})_{Ref}$, $W(T90_{Ar})_{Ref}$ – значение относительного сопротивления стандартной функции МТШ–90 при температуре ТТСО₂ и тройной точки Ar.

$W(T90_{Ar})_{Ref} = 0,25859750$ [39]. Значение $W(T90_{CO_2})_{Ref}$ определяется по следующей формуле [39]:

$$\ln[W(T90_{CO_2})_{Ref}] = A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i \left(\frac{\ln\left(\frac{T90_{CO_2}}{273,16}\right) + 1,5}{1,5} \right)^i \quad (50)$$

где $T90_{CO_2}$ – температура TT_{CO_2} , К;

A_0, A_i – коэффициенты для стандартной функции МТШ–90, приведенные в таб. 25 [39].

Таблица 25 – Значения коэффициентов для стандартной функции МТШ–90 в диапазоне от 13,8033 К до 273,16 К.

i	Значение A_i	i	Значение A_i
0	–2,13534729	7	0,28021362
1	3,1832472	8	0,10715224
2	–1,80143597	9	–0,29302865
3	0,71727204	10	0,04459872
4	0,50344027	11	0,11868632
5	–0,61899395	12	–0,0524813
6	–0,05332322		

Как показано в разделе 1.3.3, в настоящее время температуре TT_{CO_2} присвоено значение минус 56,558 °С [76], которое было получено с применением вещества чистотой не лучше 4N и со стандартной неопределенностью измерения температуры TT_{CO_2} равной 1 мК. В связи с этим, с учетом результатов представленных на рис. 31, предложено в качестве значения температуры TT_{CO_2} принять опорное значение, полученное в разделе 3.4. Подставив значение $T90_{CO_2} = -56,558$ °С в формулу (49) получим $W(T90_{CO_2})_{Ref} = 0,772385353$.

Для установления индивидуальной функции отклонения от стандартной функции МТШ–90 на основе результатов измерения в двух градуировочных точках (TT_B , CO_2) необходимо установить коэффициент M . Сначала необходи-

мо определить W_{CO_2} по формуле (1). Далее составляется и решается уравнение, которое в диапазоне от 83,8058 К до 273,16 К имеет вид [40]:

$$W_{CO_2} - W(T90_{CO_2})_{Ref} = M \cdot (W_{CO_2} - 1) \quad (51)$$

где W_{CO_2} – относительное сопротивление ЭТС соответствующее TT_{CO_2} , определяется на основе результатов измерения сопротивления и рассчитывается по формуле (1);

M – коэффициент для функции отклонения от стандартной функции МТШ–90;

$W(T90_{CO_2})_{Ref}$ – значение относительного сопротивления стандартной функции МТШ–90 при температуре TT_{CO_2} .

Бюджет источников стандартной неопределенности при градуировке ЭТС в ампуле для реализации TT_{CO_2} приведен в таб. 26. и рассчитывается по следующей формуле:

$$u_{SPR_{TCO_2}}^2 = u_A^2 + u_B^2 = u_{rpr}^2 + u_s^2 + u_{res}^2 + u_{cal}^2 + u_W^2 \quad (52)$$

где u_A – значение стандартной неопределенности по типу А, мК;

u_B – значение стандартной неопределенности по типу В, мК;

u_{rpr} – значение стандартной неопределенности, обусловленное воспроизводимостью температуры TT_{CO_2} , мК;

u_s – значение стандартной неопределенности, обусловленное внесением поправки влияния самонагрева термометра измерительным током, мК;

u_{res} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием измерения электроизмерительного оборудования, мК;

u_{cal} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием стандартной неопределенности сличения ампулы для реализации TT_{CO_2} , мК;

u_W – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием результатов измерения ТТВ для определения W , мК.

Таблица 26 – Составляющие суммарной стандартной неопределённости градуировки ЭТС в ампуле для реализации TTCO_2

Источник неопределенности	Обозначение	Тип	Закон распределения	Формула
Воспроизводимость результатов ЭТС	u_{rpr}	A	Нормальный	41
Самонагрев измерительным током	u_s	B	Нормальный	34
Электроизмерительное оборудование	u_{res}	B	Нормальный	30
Ампула для реализации TTCO_2	u_{cal}	B	Нормальный	-
Измерение ТТВ	u_W	B	Нормальный	46

Указанные выше процедуры позволят провести градуировку стержневого ЭТС с применением ампулы для реализации TTCO_2 , установить коэффициенты для функции отклонения, на основе которых можно рассчитать значение температуры $T_{90}(R)$, регистрируемой ЭТС и провести оценку неопределенности градуировки в TTCO_2 . В протоколе по градуировке ЭТС должны приводиться значения коэффициентов для функции отклонения, вид применяемой функция отклонения, значение суммарной стандартной неопределенности, включая составляющие, градуировки в данной градуировочной точке.

4.2 Разработка основных положений методики сличения ампул тройной точки диоксида углерода

Вторым видом передачи единицы температуры является сличение ампул и установление их эквивалентности. Установление значения, воспроизводимого ампулой для реализации реперной точки T_{90} , ампул из состава ГВЭТ и 0-го разряда проводится методом сличения с ампулой высшего разряда. Такой метод при оценке стандартной неопределенности позволяет исключить источник стандартной неопределенности, обусловленный влиянием градуировочной характеристики ЭТС высшего разряда, поэтому необходимо разработать основные положения методики сличения ампул $TTCO_2$, куда должны войти: требования к применяемым СИ и вспомогательному оборудованию, процедура экспериментального исследования сличаемой ампулы, процедура расчета поправки к значению воспроизводимому сличаемой ампулой, оценка метрологических характеристик воспроизведения температуры $TTCO_2$ сличаемой ампулой.

К требуемым СИ, вспомогательному оборудованию и техническим средствам относятся:

- Термостат прецизионный, который применяется для воспроизведения и поддержаний заданного значения температуры. Диапазон воспроизведения температуры от минус $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, нестабильность поддержания не хуже $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$, распределение температуры по высоте не хуже $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$, глубина погружения не менее 430 мм;

- ЭТС 3-го разряда, который применяется в качестве контрольного ЭТС для контроля температуры в ампуле. Диапазон измерения температуры от минус $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, доверительные границы абсолютной погрешности не хуже от $0,05\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $0,02\text{ }^{\circ}\text{C}$;

- ЭТС высшего разряда по отношению к сличаемой ампуле, который применяется в компаратора. Диапазон измерения температуры от минус $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$;

- Вторичный преобразователь, измеритель температуры прецизионный, который применяется для измерения сопротивления контрольного или градуируемого ЭТС;
- Набор однозначных мер электрического сопротивления, который необходимо применять в комплекте с измерителем температуры двухканальным прецизионным в случае градуировки ЭТС из состава ГВЭТ или эталонов 0-го разряда. Класс точности не ниже 0,001;
- Аппаратура для реализации ТТВ, которая применяется для определения W_{CO_2} по формуле (1);
- Сосуд Дьюара с жидким N_2 объемом не менее 1 л, который необходим для заморозки CO_2 в ампуле;
- Воронка или емкость, которая применяется для подачи жидкого N_2 в термометровый канал.

Экспериментальное исследование ампулы для реализации TT_{CO_2} включает в себя всю процедуру воспроизведения температуры TT_{CO_2} , описанную в разделе 4.1. Процедуру необходимо выполнить как с эталонной ампулой, так и со сличаемой. Для сличаемой ампулы необходимо выполнить запись плато плавления от момента стабилизации ЭТС до окончания измеряемого участка фазового перехода. Дополнительно необходимо исследовать влияние теплоотвода по термометровому каналу. Для исследования влияние теплоотвода по термометровому каналу ЭТС–компаратор, расположенный на дне термометрового канала, последовательно поднимают на высоту до 30 мм с шагом 10 мм, что соответствует середине высоты ЧЭ. На каждом шаге ЭТС выдерживается до стабилизации показаний и регистрируется среднее значение температуры за 5 мин.

Поправка к значению температуры, воспроизводимому сличаемой ампулой рассчитывается по следующей формуле:

$$\Delta T_{cal} = (\bar{W}_{0,cal} - \bar{W}_{0,ref}) / \frac{dW}{dT} + \Delta T_{trc} + \Delta T_{hyd} \quad (53)$$

где $\overline{W}_{0,cal}$ – среднее значение относительного сопротивления ЭТС, соответствующее сличаемой ампуле для реализации ТТСО₂;

$\overline{W}_{0,ref}$ – среднее значение относительного сопротивления ЭТС, соответствующее эталонной ампуле для реализации ТТСО₂;

dW/dT – температурная чувствительность для ЭТС с номинальным сопротивлением 25 Ом, которая при температуре ТТСО₂ составляет $4,15 \cdot 10^{-3}$ мК⁻¹;

ΔT_{trc} – поправка к значению эталонной ампулы для реализации ТТСО₂, позволяющая обеспечить прослеживаемость к ГЭТ 35–2021, мК;

ΔT_{hyd} – поправка, обусловленная разницей высот гидростатического столба жидкости в ампулах. Учитывается в случае если эта информация имеется и, если разница высот более 30 мм, °С.

Каждое среднее значение относительного сопротивления ЭТС, соответствующее эталонной и сличаемой ампуле для реализации ТТСО₂, определяется на основе не менее чем 6 значений, то есть с применением двух ЭТС выполняется три реализации ТТСО₂.

Бюджет источников суммарной стандартной неопределенности сличения ампул для реализации ТТСО₂ приведен в таб. 27. и рассчитывается по следующей формуле:

$$u_{cal}^2 = u_A^2 + u_B^2 = u_{ns}^2 + u_{rpr}^2 + u_{hyd}^2 + u_{imp}^2 + u_{iso}^2 + u_{slp}^2 + u_{flx}^2 + u_s^2 + u_{res}^2 + u_W^2 \quad (54)$$

где u_1 – суммарная стандартная неопределенность воспроизведения температуры ТТСО₂, мК;

u_A – значение стандартной неопределенности по типу А, мК;

u_B – значение стандартной неопределенности по типу В, мК;

u_{ns} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием шумов при измерении сопротивления и других случайных эффектов, мК;

u_{rpr} – значение стандартной неопределенности, обусловленное воспроизводимостью температуры ТТСО₂, мК;

u_{hyd} – значение стандартной неопределенности, обусловленное внесением поправки на гидростатическое давление, мК;

u_{imp} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием внесения поправки влияния примесей в ампуле, мК;

u_{iso} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием внесения поправки изотопного состава вещества в ампуле, мК;

u_{slp} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием наклона кривой плавления, мК;

u_{flx} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием теплоотвода по термометровому каналу, мК;

u_s – значение стандартной неопределенности, обусловленное внесением поправки влияния самонагрева термометра измерительным током, мК;

u_{res} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием измерения электроизмерительного оборудования, мК;

u_{res} – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием измерения электроизмерительного оборудования, мК;

u_W – значение стандартной неопределенности, обусловленное влиянием результатов измерения ТТВ для определения W , мК.

Составляющие u_{imp} и u_{iso} учитываются в случае, если имеется необходимая информация для их оценки, а составляющая u_{hyd} учитывается только в случае, если была внесена поправка, обусловленная разницей высот гидростатического столба жидкости в ампулах, приведенная в формуле (53).

Значение u_{slp} определяется по записанному графику плато плавления от момента стабилизации ЭТС до окончания измеряемого участка фазового перехода и рассчитывается по следующей формуле:

$$u_{slp} = \frac{(R_k - R_n)}{2\sqrt{3}} / \frac{dR}{dT} \quad (55)$$

где R_n – значение сопротивления, регистрируемое ЭТС после стабилизации, соответствующее начальной точке плато плавления, °С;

R_k – значение сопротивления, регистрируемое ЭТС перед изменением наклона графика, соответствующее конечной точке плато плавления, °C;

dR/dT – температурная чувствительность для ЭТС с номинальным сопротивлением 25 Ом, которая при температуре T_{TCSO_2} составляет $1,04^{-4}$ Ом/мК.

Таблица 27 – Составляющие суммарной стандартной неопределённости воспроизведения температуры T_{TCSO_2}

Источник неопределенности	Обозначение	Тип	Закон распределения	Формула
Случайные эффекты при измерении стержневым ЭТС	u_{ns}	A	Нормальный	40
Воспроизводимость температуры T_{TCSO_2}	u_{rpr}	A	Нормальный	41
Гидростатическое давление	u_{hyd}	B	Равномерный	19
Наличие примесей в CO_2	u_{imp}	B	Равномерный	22, 25
Изотопный состав CO_2	u_{iso}	B	Равномерный	26
Наклон кривой плавления	u_{slp}	B	Равномерный	54
Самонагрев ЭТС измерительным током	u_s	B	Нормальный	34
Электроизмерительное оборудование	u_{res}	B	Нормальный	30
Теплоотвод по термометровому каналу	u_{flx}	B	Равномерный	29
Эталонная ампула для реализации T_{TCSO_2}	u_{ref}	B	Нормальный	
Измерение ТТВ	u_w	B	Нормальный	46

Указанные выше процедуры позволяют провести сличение ампулы для реализации T_{TCSO_2} , определить поправку к воспроизводимому значению ΔT_{cal} , обеспечить прослеживаемость к ГЭТ 35–2021 и провести оценку неопределенности сличения. В протоколе сличений ампул должны приводиться значение ΔT_{cal} , значение суммарной стандартной неопределенности, включая составляющие воспроизведения ампулой температуры T_{TCSO_2} .

4.3 Практическое применение и исследование основных положений разработанных методик передачи единицы температуры в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С в соответствии с МТШ–90 с применением ампулы тройной точки диоксида углерода

На основе положений, разработанных в разделе 4.1, были выполнены экспериментальные исследования [116] по градуировке ЭТС в диапазоне температуры от минус 189,3442 °С до 0,01 °С с применением двух наборов реперных точек: Ar, Hg, ТТВ и Ar, CO₂, ТТВ. Значения сопротивления, полученные в каждой реперной точке, приведены в таб. 28. На основе полученных значений в реперных точках по формуле (1) рассчитаны относительные сопротивления: $W_{Ar} = 0,2158721$; $W_{CO_2} = 0,7723852$; $W_{Hg} = 0,8441409$. По формуле (49) рассчитаны коэффициенты функции отклонения от стандартной функции МТШ–90 для градуировки с применением ТТСО₂, которые составили $A = -6,0976 \cdot 10^{-5}$ и $B = -1,8536 \cdot 10^{-6}$. Для градуировки с применением реперной точки ртути эти коэффициенты рассчитывались на основе [41] и составили $A = -3,9999 \cdot 10^{-5}$ и $B = 1,6872 \cdot 10^{-6}$. Суммарная стандартная неопределенность градуировки при температуре ТТСО₂, рассчитанная по формуле (52), составила 0,43 мК.

Таблица 28 – Сопротивление градуируемого ЭТС в реперных точках

Реперная точка	Сопротивление, Ом
Ar	5,401735
ТТВ	25,001056
CO2	19,311958
ТТВ	25,001049
Hg	21,105377
ТТВ	25,001044

На основе рассчитанных коэффициентов A и B для двух градуировочных характеристик определялись коэффициенты чувствительности реперных точек f_{T90} . Как показано в разделе 3.4, коэффициенты f_{T90} применяются при оценке стандартной неопределенности измерения температуры отличной от температуры реперных точек, например, когда ЭТС применяется в качестве

эталоны при сличении в термостате с ЭТС низшего разряда. Коэффициенты f_{T90} применяются, как мультипликативные коэффициенты при расчете стандартной неопределенности градуировочной характеристики в соответствующей реперной точке, поэтому увеличение или уменьшение значения f_{T90} приведет к пропорциональному изменению стандартной неопределенности градуировочной характеристики ЭТС. Коэффициенты f_{T90} являются функцией температуры и были рассчитаны с шагом 10 °C во всем диапазоне применения градуировки (от минус 189,3442 °C до 0,01 °C) для двух градуировочных характеристик. Коэффициенты f_{Ar} , f_{CO_2} , f_{TTB} для градуировки с применением $TTCO_2$ рассчитывались в соответствии с [116]. Коэффициенты f'_{Ar} , f'_{Hg} , f'_{TTB} для градуировки с применением реперной точки ртути в соответствии с [41]. На основе рассчитанных значений f построены графики, которые приведены на рис. 32.

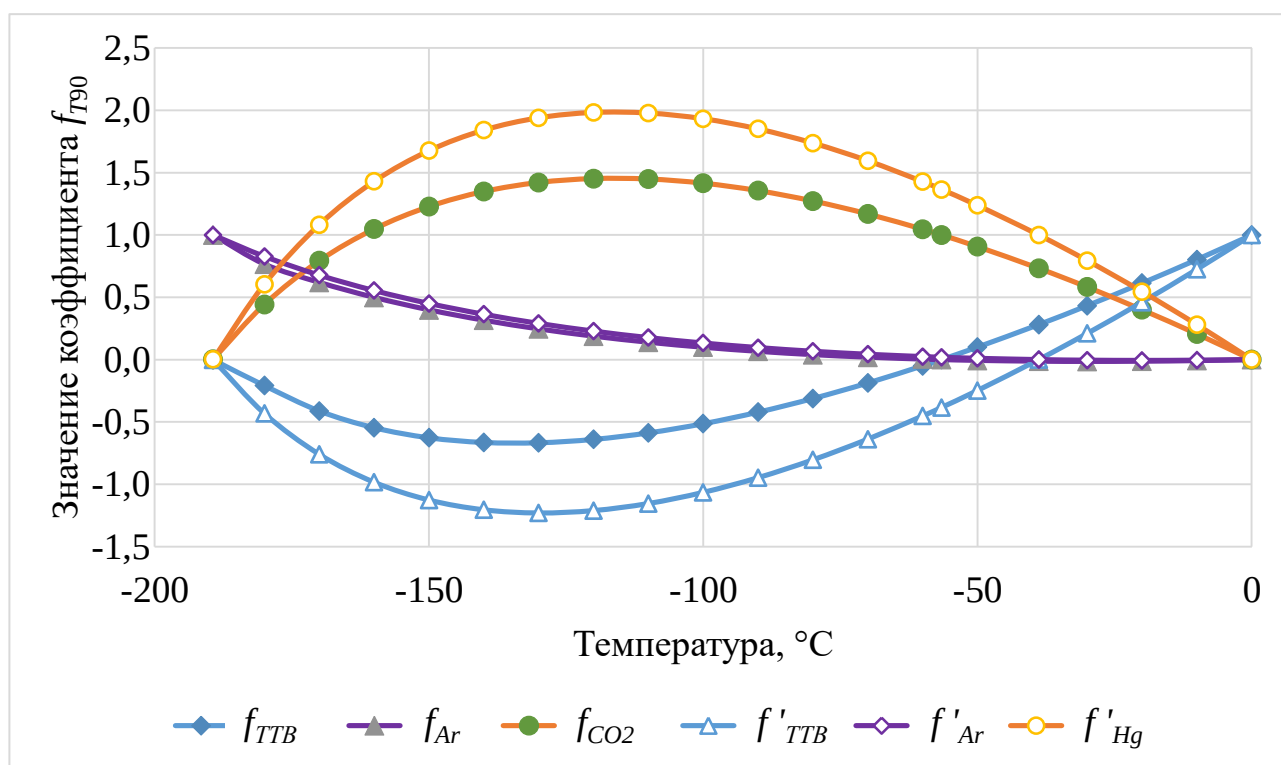


Рисунок 32 – Зависимость коэффициентов чувствительности f_{T90} от температуры с применением различных градуировочных зависимостей

Анализ графиков на рис.32 показывает, что наибольшее значение достигают коэффициенты f_{CO_2} , f_{TTV} и f'_{Hg} , f'_{TTV} , что означает, что больший вклад в стандартную неопределенность градуировочной характеристики в поддиапазоне температуры от минус 189,3442 °С до 0,01 °С вносят градуировочные точки Hg, CO₂ и TTV. Наибольшее влияние f_{T90} проявляется в диапазоне температуры от минус 130 °С до минус 120 °С. Результат оценки суммарного влияния коэффициентов f_{T90} на стандартную неопределенность, обусловленную влиянием градуировочной характеристики, приведен на рис. 33 и рассчитывался по следующей формуле:

$$f_{\Sigma} = \sqrt{\sum_i^3 f_i} \quad (56)$$

где f_i – значение коэффициента чувствительности i -ой градуировочной точки.

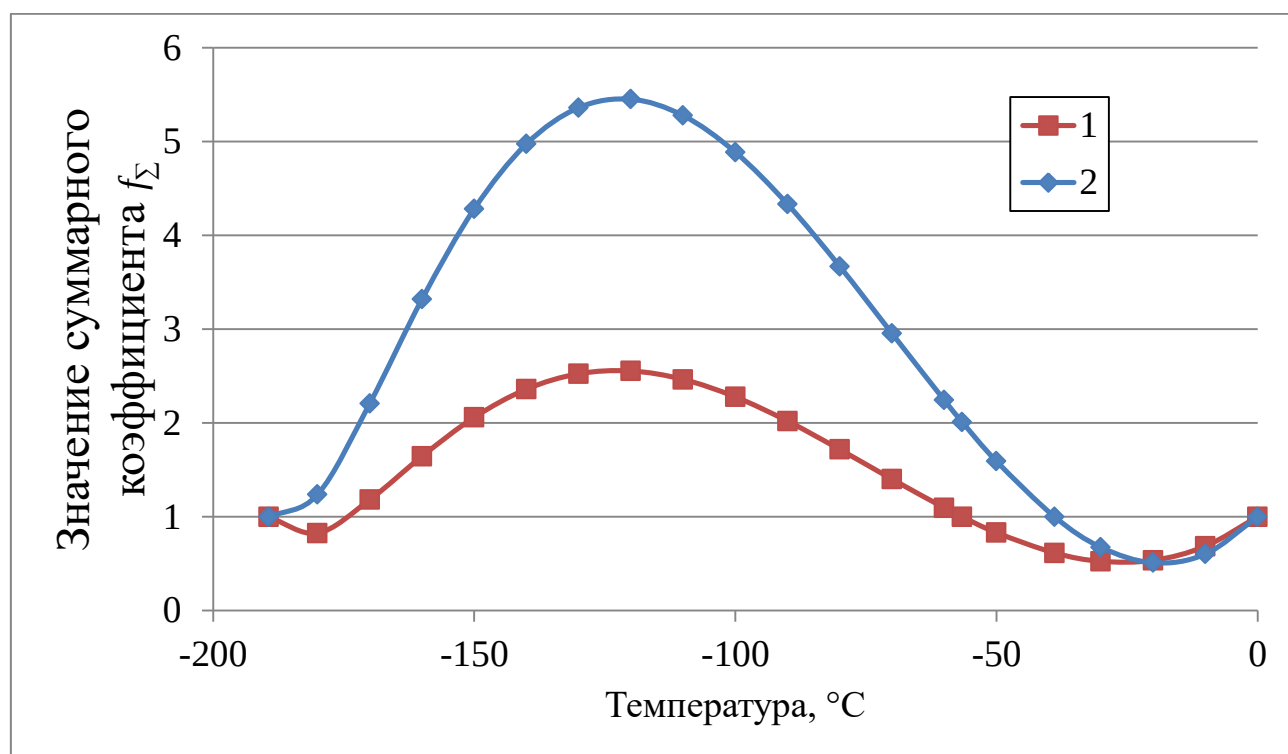


Рисунок 33 – Зависимость суммарного значения коэффициентов чувствительности f_{T90} от температуры: кривая 1 – соответствует градуировке с применением TTSO₂, кривая 2 – соответствует градуировке с применением реперной точки Hg

Графики на рис. 33 показывают, что стандартная неопределенность, обусловленная влиянием градуировочной характеристики при измерении стержневого ЭТС в диапазоне температуры от минус 160 °С до минус 50 °С будет уменьшена в 2 и более раз при градуировке с применением TTCO_2 взамен реперной точки Hg.

На основе положений, разработанных в разделе 4.2, было выполнено экспериментальное исследование по сличению ампул для реализации TTCO_2 . Для сличения ампул была изготовлена вторая ампула (№02) для реализации TTCO_2 в соответствии с разделом 3.1, которая выполняла роль сличаемой. Определение значения поправки ΔT_{cal} к значению температуры, воспроизводимому сличаемой ампулой и значение стандартной неопределенности выполнялось на основе трех реализаций с применением двух ЭТС. Дополнительно был получен график плато плавления от момента стабилизации ЭТС до окончания измеряемого участка фазового перехода, который представлен на рис.34.

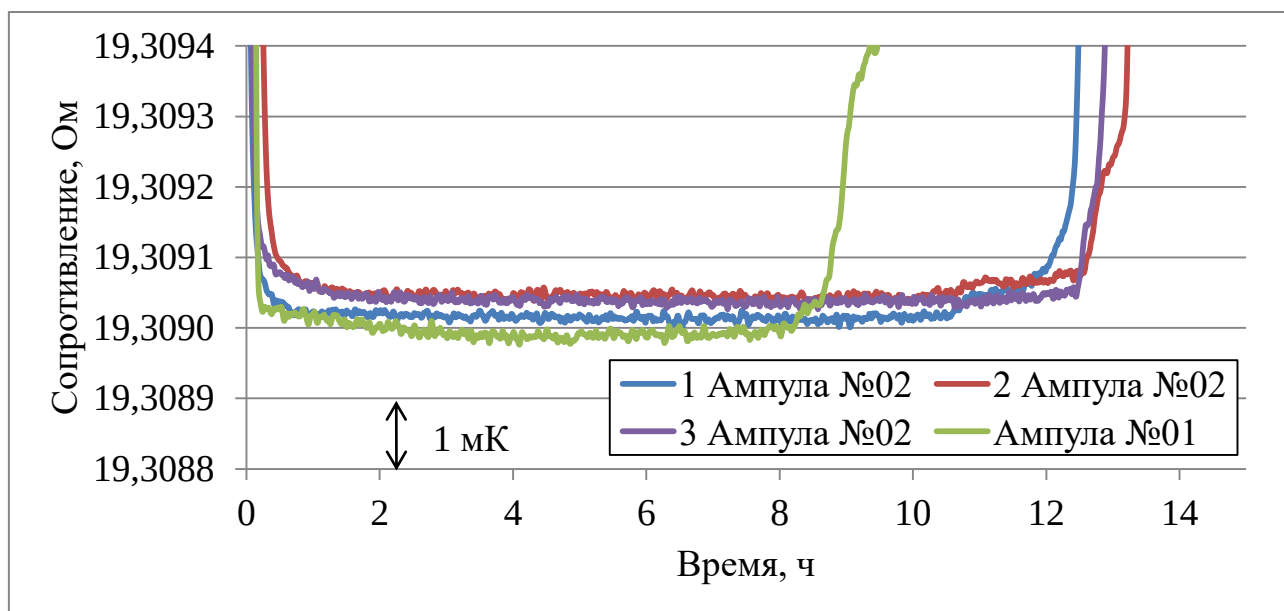


Рисунок 34 – Изменение сопротивления ЭТС от времени при сличении ампул TTCO_2

С учетом значений поправок $\Delta T_{hyd} = -0,049$ мК и $\Delta T_{trc} = -0,308$ мК, которая определялась как отклонение эталонной ампулы от опорного значения, приведенного в разделе 3.5, $\Delta T_{cal} = -0,77$ мК. Значение ΔT_{cal} без учета ΔT_{trc} менее $\pm 0,5$ мК, что подтверждает корректность разработанных положений по изготовлению ампулы для реализации ТТСО₂, изложенных в разделе 3.1. Суммарная стандартная неопределенность u_{cal} , рассчитанная по формуле (54), составила 0,52 мК, а расширенная неопределенность ($k = 2$) составляет $U_{cal} = 0,52 \cdot 2 = 1,04$ мК, что позволяет включить данную ампулу в состав Государственного рабочего эталона единицы температуры 0-го разряда в соответствии с действующей ГПС [75].

4.4 Выводы к главе 4

Разработаны основные положения методики передачи единицы, позволяющие провести градуировку стержневого ЭТС с применением ампулы для реализации TTCO_2 , установить коэффициенты для функции отклонения, на основе которых можно рассчитать значение температуры $T_{90}(R)$, регистрируемой ЭТС и провести оценку неопределенности градуировки в TTCO_2 .

Разработаны основные положения методики передачи единицы, позволяющие провести сличение ампул, определить поправку к воспроизводимому значению ΔT_{cal} , обеспечить прослеживаемость к ГЭТ 35–2021 и провести оценку неопределенности сличения.

Подтверждены основные положения методики градуировки стержневого ЭТС в диапазоне температуры от минус 189,3442 °С до 0,01 °С с применением ампулы для реализации TTCO_2 . Установлено, что составляющая, обусловленная стандартной неопределенностью градуировочной характеристики при измерении ЭТС в диапазоне температуры от минус 160 °С до минус 50 °С будет уменьшена в 2 и более раз при градуировке с применением TTCO_2 взамен реперной точки Hg.

Подтверждены основные положения методики сличения ампул для реализации TTCO_2 . Полученная поправка составляет $\Delta T_{cal} = -0,77$ мК. Отклонение между сличаемыми ампулами не превысила $\pm 0,5$ мК, что подтверждает корректность разработанных положений по изготовлению ампулы для реализации TTCO_2 . Расширенная суммарная неопределенность ($k = 2$) составила $U_{cal} = 1,04$ мК, что позволяет включить данную ампулу в состав Государственного рабочего эталона единицы температуры 0-го разряда в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерения температуры [75].

На основе полученных результатов основные положения методики передачи единицы и ампула для реализации TTCO_2 были внедрены в Государственный рабочий эталон единицы температуры 0-го разряда (приложение Г).

Заключение

В диссертационной работе на основе научных и промышленных потребностей предложено решение актуальной научной задачи – повышение уровня метрологического обеспечения единицы температуры в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С путем разработки ампулы для реализации ТТСО₂ пригодной для градуировки стержневых ЭТС и методических основ для воспроизведения температуры ТТСО₂.

На основании проведенных исследований получен научный результаты:

1. Проведен анализ состояния метрологического обеспечения измерения температуры контактными методами в диапазоне от минус 189,3442 °С до 0,01 °С на основе МТШ-90, который показал высокую востребованность замены реперной точки ртути, разработки новых технических средств, позволяющих градуировать стержневые ЭТС и не содержащих токсичные вещества, а также показаны преимущества применения СО₂.

2. Научно обоснована математическая модель распределения вещества в ампуле, учитывающая непрерывное повышение плотности СО₂ при переходе из жидкой фазы в твердую фазу, на основе чего выполнено моделирование процессов реализации ТТСО₂ методом конечных элементов, которое подтвердило возможность достижения протяженности плато более 24 ч со значением расширенной неопределенности ($k = 2$) $U_m = 0,49$ мК.

3. Сформулированы и обоснованы принципы построения ампулы для воспроизведения ТТСО₂.

4. Экспериментально подтверждено, что применение метода с внутренней наморозкой позволяет получить участок с меньшим перепадом температуры между начальной и конечной измерительными точками и распределение температуры в термометровом канале на высоте до 100 мм близкое к гидростатической зависимости, что позволяет обеспечить расширенную неопределённость ($k = 2$) воспроизведения температуры ТТСО₂ $U_1 = 0,48$ мК.

5. Установлено значение температуры ТТСО₂, измеренное с методом внутренней наморозки вещества в ампуле, которое составляет минус 56,5585 °С

с расширенной неопределённостью ($k = 2$) $U_2 = 0,97$ мК и не превышает допустимого отклонения от опорного значения при сравнении с результатами исследований зарубежных национальных метрологических институтов, а также установлено значение термодинамической температуры T_{TCSO_2} , которое составило 216,5878 К с расширенной неопределённостью ($k = 2$) $U_T = 1,03$ мК.

6. Разработаны и внедрены основные положения методики передачи единицы температуры с применением ампулы T_{TCSO_2} в диапазоне температуры от минус 189,3442 °С до 0,01 °С в соответствии с МТШ–90 в методике аттестации Государственного рабочего эталона единицы температуры 0-го разряда.

Полученные результаты диссертационного исследования позволяют отказаться от применения реперной точки ртути для передачи единицы температуры, уменьшить неопределенность градуировочной характеристики стержневых ЭТС в диапазоне температуры от минус 189,3442 °С до 0,01 °С и включить разработанную ампулу в состав Государственного рабочего эталона единицы температуры 0–го разряда в соответствии с ГПС и повысить эффективность и достоверность измерений.

Список сокращений

МТШ – Международная температурная шкала

ССТ – Consultative Committee for Thermometry

ТТР – тройная точка ртути

ЭТС – эталонный платиновый термометр сопротивления

ТТВ – тройная точка воды

ГПС – Государственная поверочная схема для средств измерений температуры

ТТСО₂ – тройная точка СО₂

ЧЭ – чувствительный элемент

OME – Overall Maximum Estimate

SIE – Sum of Individual Estimate

Список используемой литературы

1. Consultative Committee for Thermometry (CCT). Report of the 26th meeting (24 25 May 2012) to the International Committee for Weights and Measures / ред. Bureau International des Poids et Mesures. – 2014. – 34 с. – URL: <https://www.bipm.org/documents/20126/30131834/CCT26.pdf/127ae3be-8381-7895-85de-4e176ee74044> (дата обращения: 25.03.2024). – Текст : электронный.
2. Comptes rendus de la 26e réunion de la Conférence générale des poids et mesures (novembre 2018) / ред. Conférence générale des poids et mesures, Bureau international des poids et mesures. – Sèvres : BIPM, 2019. – 564 с. – URL: <https://www.bipm.org/documents/20126/30876792/CGPM26.pdf/9db96c32-a986-e32a-09f9-3ed7e6c77cf7> (дата обращения: 19.02.2023). – Текст : электронный.
3. The International System of Units (SI). 9th edition (2019) / ред. Conférence générale des poids et mesures, Bureau international des poids et mesures. – Sèvres : BIPM, 2019. – 104 с. – URL: <https://www.bipm.org/documents/20126/41483022/SI-Brochure-9-EN.pdf/2d2b50bf-f2b4-9661-f402-5f9d66e4b507?version=4.0&t=1736179667753&download=true> (дата обращения: 19.03.2023). – Текст : электронный.
4. Comptes rendus de la 25e réunion de la Conférence générale des poids et mesures (novembre 2014) / ред. Conférence générale des poids et mesures, Bureau international des poids et mesures. – Sèvres : BIPM, 2015. – 512 с. – URL: <https://www.bipm.org/documents/20126/30876787/CGPM25.pdf/64861bb0-b7ea-531d-3f24-b108002471c4> (дата обращения: 19.02.2023). – Текст : электронный.
5. White, D. R. Standard platinum resistance thermometer interpolations in a revised temperature scale / D. R. White, P. M. C. Rourke // Metrologia. – 2020. – Т. 57. – № 3. – С. 035003. – DOI 10.1088/1681-7575/ab6b3c.
6. Филов, В. А. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I—IV групп / В. А. Филов, А. Л. Бандман, Б. А. Ивин. – Ленинград : Химия, 1988. – 512 с.

7. Minamata Convention on Mercury (Text and Annexes). – UNEP. – 2013. – URL:

https://minamataconvention.org/sites/default/files/documents/information_document/Minamata-Convention-booklet-rus-full.pdf (дата обращения: 15.01.2023). – Текст : электронный.

8. On the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90). Part II: Recommended techniques for comparisons, at the highest level of accuracy, of fixed-point cells used for contact thermometry / B. W. Mangum, P. Bloembergen, M. V. Chattle [и др.] // Metrologia. – 1999. – Т. 36. – On the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90). Part II. – № 2. – С. 79-88. – DOI 10.1088/0026-1394/36/2/2.

9. Guide to the Realization of the ITS-90. Metal Fixed Points for Contact Thermometry. Consultative Committee for Thermometry under the auspices of the International Committee for Weights and Measures / J. V. Pearce, P. P. M. Steur, W. Joung, [и др.]. – BIPM, 2021. – 23 с. – URL: https://www.bipm.org/documents/20126/41773843/Guide ITS-90_2_4_MetalFixedPoints.pdf/665aff3f-b72e-0e28-c520-89197232a06e?version=1.4&t=1635510777706&download=true (дата обращения: 25.04.2024). – Текст : электронный.

10. Guide to the Realization of the ITS-90. Cryogenic Fixed Points. Consultative Committee for Thermometry under the auspices of the International Committee for Weights and Measures / B. Fellmuth, E. Mendez-Lango, T. Nakano,, F. Sparasci,. – BIPM, 2018. – 23 с. – URL: https://www.bipm.org/documents/20126/41773843/Guide ITS-90_2_3_Cryogenic_FP_2018.pdf/8289e448-3de9-4688-804e-1187d9215b83?version=1.5&t=1667897448129&download=true (дата обращения: 25.04.2024). – Текст : электронный.

11. Preparative Steps Towards the New Definition of the Kelvin in Terms of the Boltzmann Constant / J. Fischer, S. Gerasimov, K. D. Hill [et al.] // International

Journal of Thermophysics. – 2007. – Vol. 28. – № 6. – P. 1753-1765. – DOI 10.1007/s10765-007-0253-4.

12. Hill, K. D. The International Temperature Scale: Past, Present, and Future / K. D. Hill, A. G. Steele // NCSLI Measure. – 2014. – Vol. 9. – The International Temperature Scale. – № 1. – P. 60-67. – DOI 10.1080/19315775.2014.11721675.

13. Consultative Committee for Thermometry (CCT). Report of the 25th meeting (6–7 May 2010) to the International Committee for Weights and Measures / ред. Bureau International des Poids et Mesures. – 2010. – 56 с. – URL: <https://www.bipm.org/documents/20126/30131821/CCT25.pdf/e8951f4a-ad9a-a7b5-443a-9283d655be6b> (дата обращения: 25.03.2024). – Текст : электронный.

14. Consultative Committee for Thermometry (CCT). Report of the 23rd meeting (9 –10 June 2005) to the International Committee for Weights and Measures / ред. Bureau International des Poids et Mesures. – 2005. – 30 с. – URL: <https://www.bipm.org/documents/20126/30131794/CCT23.pdf/f5b539cb-c674-cece-8983-c7dba78eb9aa> (дата обращения: 25.03.2024). – Текст : электронный.

15. Kawamura, Y. Realization of the triple point of carbon dioxide evaluated by the ITS-90 / Y. Kawamura, N. Matsumoto, T. Nakano // Metrologia. – 2020. – T. 57. – № 1. – C. 015004. – DOI 10.1088/1681-7575/ab451e.

16. Liang, Y. Effects of Isotopes on the Triple Points of Carbon Dioxide and Sulfur Hexafluoride / Y. Liang, J. T. Zhang, X. J. Feng // International Journal of Thermophysics. – 2021. – Vol. 42. – № 10. – P. 142. – DOI 10.1007/s10765-021-02882-1.

17. Rourke, P. M. C. The triple point of sulfur hexafluoride / P. M. C. Rourke // Metrologia. – 2016. – T. 53. – № 2. – C. L1-L6. – DOI 10.1088/0026-1394/53/2/L1.

18. Rourke, P. M. C. ITS-90 reproducibility, xenon fixed point substitution and new interpolating equations between 13.8033 K and 273.16 K / P. M. C. Rourke // Metrologia. – 2021. – T. 58. – № 5. – C. 055004. – DOI 10.1088/1681-7575/abfd8e.

19. Steur, P. P. M. Preliminary Measurements of the Xenon Triple Point / P. P. M. Steur, D. Giraudi // International Journal of Thermophysics. – 2014. – Vol. 35. – № 3-4. – P. 604-610. – DOI 10.1007/s10765-014-1580-x.
20. Tew, W. L. Realizations of the Triple Point of Sulfur Hexafluoride in Transportable and Refillable Cells / W. L. Tew, K. N. Quelhas // Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. – 2018. – Vol. 123. – P. 123013. – DOI 10.6028/jres.123.013.
21. Ambrose, D. The triple point of carbon dioxide as a thermometric fixed point / D. Ambrose // British Journal of Applied Physics. – 1957. – T. 8. – № 1. – C. 32-34. – DOI 10.1088/0508-3443/8/1/309.
22. Lovejoy, D. R. Some Boiling and Triple Points Below 0° C / D. R. Lovejoy // Nature. – 1963. – Vol. 197. – № 4865. – P. 353-354. – DOI 10.1038/197353a0.
23. Ancsin, J. Development of Cryogenic Sealed Cells as Temperature Standards: Their Filling System and the Purification of CO₂ / J. Ancsin // Metrologia. – 1992. – T. 29. – Development of Cryogenic Sealed Cells as Temperature Standards. – № 1. – C. 71-78. – DOI 10.1088/0026-1394/29/1/009.
24. Burgess, G. The International Temperature Scale / G. Burgess // Journal of Research of the Notional Bureau of Standards. – 1928. – T. 1. – № 4. – C. 635-640.
25. Preston-Thomas, H. The International Practical Temperature Scale of 1968 Amended Edition of 1975 / H. Preston-Thomas // Metrologia. – 1976. – T. 12. – № 1. – C. 7-17. – DOI 10.1088/0026-1394/12/1/003.
26. Barber, C. R. The International Practical Temperature Scale of 1968 / C. R. Barber // Metrologia. – 1969. – T. 5. – № 2. – C. 35-44. – DOI 10.1088/0026-1394/5/2/001.
27. 3He melting pressure temperature scale below 25 mK / W. Ni, J. S. Xia, E. D. Adams [et al.] // Journal of Low Temperature Physics. – 1995. – Vol. 99. – № 1-2. – P. 167-182. – DOI 10.1007/BF00753627.
28. Scribner, R. A. Use of the 3He Melting Curve for Low Temperature Thermometry / R. A. Scribner, E. D. Adams // Review of Scientific Instruments. – 1970. – Vol. 41. – № 2. – P. 287-288. – DOI 10.1063/1.1684499.

29. Soulen, R. J. Measurements of absolute temperature below 0.75 K using a Josephson-junction noise thermometer / R. J. Soulen, W. E. Fogle, J. H. Colwell // *Journal of Low Temperature Physics*. – 1994. – Vol. 94. – № 5-6. – P. 385-487. – DOI 10.1007/BF00753823.

30. The Provisional Low Temperature Scale from 0.9 mK to 1 K, PLTS-2000 / R. L. Rusby, M. Durieux, A. L. Reesink [и др.] // *Journal of Low Temperature Physics*. – 2002. – Т. 126. – № 1/2. – С. 633-642. – DOI 10.1023/A:1013791823354.

31. Consultative Committee for Thermometry (CCT). Report of the 24th meeting (22 –23 May 2008) to the International Committee for Weights and Measures / ред. Bureau International des Poids et Mesures. – 2008. – 26 с. – URL: <https://www.bipm.org/documents/20126/30131809/CCT24.pdf/2f730547-b029-5ca3-2103-1394075d350e> (дата обращения: 25.03.2024). – Текст : электронный.

32. Uncertainties in the Realization of the SPRT Sub-ranges of the ITS-90 / D. R. White, M. Ballico, D. Del Campo [et al.] // *International Journal of Thermophysics*. – 2007. – Vol. 28. – № 6. – P. 1868-1881. – DOI 10.1007/s10765-007-0271-2.

33. Consultative Committee for Thermometry (CCT). CCT Workshop: Toward the ITS-XX / Consultative Committee for Thermometry (CCT) // *CCT Workshop: Toward the ITS-XX*. – Chicago : BIPM, 2002.

34. Consultative Committee for Thermometry (CCT). Minutes of the 29th meeting 20 October 2020 to 9 February 2021 / ред. Bureau International des Poids et Mesures. – 2020. – 39 с. – URL: <https://www.bipm.org/documents/20126/58864527/CCT29.pdf/b537f138-2d58-290a-e697-bc394350f317> (дата обращения: 27.04.2024). – Текст : электронный.

35. Consultative Committee for Thermometry (CCT). Report of the 30th meeting (18 January and 8 February 2022) to the International Committee for Weights and Measures / ред. Bureau International des Poids et Mesures. – 2022. – 26 с. – URL: <https://www.bipm.org/documents/20126/70155781/CCT30.pdf/febd4c94-723a-480a-ae72-a3a46ac6c655> (дата обращения: 25.04.2024). – Текст : электронный.

36. Походун, А. И. Новое определение единицы температуры и продление жизни международной температурной шкалы, Законодательная и прикладная метрология / А. И. Походун, Н. А. Бекетов // Законодательная и прикладная метрология. – 2022. – Т. 4. – № 178. – С. 13-16.

37. 2022 Update for the Differences Between Thermodynamic Temperature and ITS-90 Below 335 K / C. Gaiser, B. Fellmuth, R. M. Gavioso [et al.] // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2022. – Vol. 51. – № 4. – P. 043105. – DOI 10.1063/5.0131026.

38. Present Estimates of the Differences Between Thermodynamic Temperatures and the ITS-90 / J. Fischer, M. De Podesta, K. D. Hill [et al.] // International Journal of Thermophysics. – 2011. – Vol. 32. – № 1-2. – P. 12-25. – DOI 10.1007/s10765-011-0922-1.

39. Preston-Thomas, H. The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90) / H. Preston-Thomas // Metrologia. – 1990. – Т. 27. – № 1. – С. 3-10. – DOI 10.1088/0026-1394/27/1/002.

40. ГОСТ Р 8.571-98. ГСИ. Термометры сопротивления платиновые эталонные 1-го и 2-го разрядов. Методика поверки. – Издательство стандартов, 1999. – 21 с.

41. Guide to the Realization of the ITS-90. Platinum Resistance Thermometry. Consultative Committee for Thermometry under the auspices of the International Committee for Weights and Measures / A. I. Pokhodun, B. Fellmuth, J. V. Pearce, [и др.]. – BIPM, 2021. – 23 с. – URL: https://www.bipm.org/documents/20126/41773843/Guide ITS-90_5_SPRT_2021.pdf/c4bbbe56-4118-eef7-47cb-3ea234db40b8?version=1.12&t=1667829321760&download=true (дата обращения: 25.04.2024). – Текст : электронный.

42. Rusby, R. L. Considerations Relating to Type 1 and Type 3 Non-uniqueness in SPRT Interpolations of the ITS-90 / R. L. Rusby, J. V. Pearce, C. J. Elliott // International Journal of Thermophysics. – 2017. – Vol. 38. – № 12. – P. 186. – DOI 10.1007/s10765-017-2319-2.

43. Steele, A. G. ITS-90: Subrange inconsistency below the triple point of water / A. G. Steele // *Metrologia*. – 2005. – T. 42. – ITS-90. – № 4. – C. 289-297. – DOI 10.1088/0026-1394/42/4/014.

44. Hill, K. D. The Non-Uniqueness of the ITS-90: 13.8033 K to 273.16 K / K. D. Hill. – Text : electronic // AIP Conference Proceedings TEMPERATURE: Its Measurement and Control in Science and Industry; Volume VII; Eighth Temperature Symposium. – Chicago, Illinois (USA) : AIP, 2003. – Vol. 684. – The Non-Uniqueness of the ITS-90. – P. 53-58. – URL: <https://pubs.aip.org/aip/acp/article/684/1/53-58/948509> (date accessed: 04.05.2024).

45. Ancsin, J. A comparison of PRTs at the Cu–Ag eutectic point (780 °C) / J. Ancsin // *Metrologia*. – 2004. – T. 41. – № 3. – C. 198-203. – DOI 10.1088/0026-1394/41/3/013.

46. Realization of the melting, freezing, and triple points of mercury / S. L. Knina, A. A. Nechai, A. A. Semenov, V. A. Petrushina // *Measurement Techniques*. – 1989. – Vol. 32. – № 8. – P. 804-805. – DOI 10.1007/BF02110501.

47. Méndez-Lango, E. Triple point and melting point of mercury / E. Méndez-Lango, J. Ancsin // *Thermochimica Acta*. – 1996. – Vol. 287. – № 2. – P. 183-190. – DOI 10.1016/S0040-6031(96)02979-6.

48. Sakurai, H. Precise Realization of the Triple Point of Neon Using a Closed Cycle GM Refrigerator / H. Sakurai // *Transactions of the Society of Instrument and Control Engineers*. – 1999. – Vol. 35. – № 1. – P. 144-146. – DOI 10.9746/sicetr1965.35.144.

49. Lipinski, L. A new type of a small cell for the realization of the triple point of mercury / L. Lipinski, A. Szmyrka-Grzebyk, H. Manuszkiewicz // *Measurement Science and Technology*. – 2000. – T. 11. – № 6. – C. 738-742. – DOI 10.1088/0957-0233/11/6/317.

50. Hill, K. D. An Apparatus for Realizing the Triple Point of Mercury / K. D. Hill // *Metrologia*. – 1994. – T. 31. – № 1. – C. 39-43. – DOI 10.1088/0026-1394/31/1/008.

51. Оптимизация режима реализации тройной точки углекислого газа в ячейке для длинностержневых термометров сопротивления / Б. Г. Потапов, А. А. Петухов, Я. Е. Ражба [и др.] // Альманах современной метрологии. – 2024. – Т. 37. – № 1. – С. 80-90.

52. Correlation between the Resistance Ratios of Platinum Resistance Thermometers at the Melting Point of Gallium and the Triple Point of Mercury / Y. P. Singh, H. Maas, F. Edler, Z. H. Zaidi // Metrologia. – 1994. – Т. 31. – № 1. – С. 49-50. – DOI 10.1088/0026-1394/31/1/010.

53. APMP.T-K3.4: key comparison of realizations of the ITS-90 over the range -38.8344 °C to 419.527 °C / W. Joung, K. S. Gam, A. Achmadi, B. A. Trisna // Metrologia. – 2016. – Т. 53. – APMP.T-K3.4. – № 1A. – С. 03006. – DOI 10.1088/0026-1394/53/1A/03006.

54. CCT-K2: key comparison of capsule-type standard platinum resistance thermometers from 13.8 K to 273.16 K / A. G. Steele, B. Fellmuth, D. I. Head [и др.] // Metrologia. – 2002. – Т. 39. – CCT-K2. – № 6. – С. 551-571. – DOI 10.1088/0026-1394/39/6/6.

55. CCT-K2.1: NRC/VNIIFTRI bilateral comparison of capsule-type standard platinum resistance thermometers from 13.8 K to 273.16 K / K. D. Hill, A. G. Steele, Y. A. Dedikov, V. T. Shkraba // Metrologia. – 2005. – Т. 42. – CCT-K2.1. – № 1A. – С. 03001-03001. – DOI 10.1088/0026-1394/42/1A/03001.

56. Hill, K. D. CCT-K2.3: NRC/NMi-VSL bilateral comparison of capsule-type standard platinum resistance thermometers from 13.8 K to 273.16 K / K. D. Hill, A. Peruzzi, R. Bosma // Metrologia. – 2012. – Т. 49. – CCT-K2.3. – № 1A. – С. 03004-03004. – DOI 10.1088/0026-1394/49/1A/03004.

57. CCT-K2.4: NRC/INTiBS/LNE-Cnam trilateral comparison of capsule-type standard platinum resistance thermometers from 13.8 K to 273.16 K / K. D. Hill, A. Szmyrka-Grzebyk, L. Lipinski [и др.] // Metrologia. – 2012. – Т. 49. – CCT-K2.4. – № 1A. – С. 03005-03005. – DOI 10.1088/0026-1394/49/1A/03005.

58. Nguyen, M. K. Final report on APMP-T-K3-00: Key comparison of realizations of the ITS-90 over the range -38.8344 °C to 419.527 °C using an SPRT /

M. K. Nguyen, M. J. Ballico // Metrologia. – 2007. – T. 44. – Final report on APMP-T-K3-00. – № 1A. – C. 03006-03006. – DOI 10.1088/0026-1394/44/1A/03006.

59. Hill, K. D. Final report on CCT-K2.5: NRC/NMIJ/INRIM comparison of capsule-type standard platinum resistance thermometers from 13.8 K to 273.16 K / K. D. Hill, T. Nakano, P. Steur // Metrologia. – 2015. – T. 52. – Final report on CCT-K2.5. – № 1A. – C. 03003-03003. – DOI 10.1088/0026-1394/52/1A/03003.

60. Nedialkov, S. Final report on EURAMET.T-K3.1: Bilateral comparison of the realisations of the ITS-90 at the fixed points of Hg, H₂O, Ga, Sn and Zn / S. Nedialkov, R. Bosma, E. Dierikx // Metrologia. – 2013. – T. 50. – Final report on EURAMET.T-K3.1. – № 1A. – C. 03002-03002. – DOI 10.1088/0026-1394/50/1A/03002.

61. Del Campo, D. Final report on EURAMET.T-K3.3: Report on the comparison of the realizations of the ITS-90 over the range 83.8058 K to 933.473 K between Centro Español de Metrología (CEM) and Laboratorio Costarricense de Metrología (LACOMET) / D. Del Campo, A. Solano // Metrologia. – 2012. – T. 49. – Final report on EURAMET.T-K3.3. – № 1A. – C. 03007-03007. – DOI 10.1088/0026-1394/49/1A/03007.

62. Final report on EURAMET.T-K3.5: Bilateral comparison of SPRT calibration at the ITS-90 Fixed Points of Ar, Hg, H₂O, Ga, In, Sn, Zn and Al / A. Peruzzi, C. Bruin-Barendregt, R. Bosma, R. Senn // Metrologia. – 2014. – T. 51. – Final report on EURAMET.T-K3.5. – № 1A. – C. 03001-03001. – DOI 10.1088/0026-1394/51/1A/03001.

63. Final Report on EUROMET.T-K3: Regional key comparison of the realisations of the ITS-90 from 83.8058 K to 692.677 K / E. Renaot, Y. Hermier, M. Valin, G. Bonnier // Metrologia. – 2007. – T. 44. – Final Report on EUROMET.T-K3. – № 1A. – C. 03001-03001. – DOI 10.1088/0026-1394/44/1A/03001.

64. ITS-90 SPRT calibration from the Ar TP to the Zn FP / T. Herman, M. Chojnacky, K. Hill [и др.] // Metrologia. – 2023. – T. 60. – № 1A. – C. 03001. – DOI 10.1088/0026-1394/60/1A/03001.

65. Report on NIM-NMC bilateral comparison: SPRT calibration comparison from -190°C to 420°C / J. Sun, S. Ye, L. Wang [и др.] // Metrologia. – 2016. – Т. 53. – Report on NIM-NMC bilateral comparison. – № 1A. – C. 03007. – DOI 10.1088/0026-1394/53/1A/03007.

66. Report on the comparison of the realisations of the ITS-90 over the range 234.315 6 K to 933.473 K between Centro Español de Metrología (CEM) and Instituto Nacional de Metrología (SIM.T-K9.2) / D. D. Campo, E. Gómez, C. A. Sánchez [и др.] // Metrologia. – 2022. – Т. 59. – № 1A. – C. 03001. – DOI 10.1088/0026-1394/59/1A/03001.

67. Summary of comparison of realizations of the ITS-90 over the range 83.8058 K to 933.473 K: CCT key comparison CCT-K3 / B. W. Mangum, G. F. Strouse, W. F. Guthrie [и др.] // Metrologia. – 2002. – Т. 39. – Summary of comparison of realizations of the ITS-90 over the range 83.8058 K to 933.473 K. – № 2. – C. 179-205. – DOI 10.1088/0026-1394/39/2/7.

68. Olsen, Å. A. F. EURAMET-T.K9.1 bilateral comparison of ITS-90 SPRT calibration from the Hg TP to Zn FP / Å. A. F. Olsen, K. Opel, K. Tammik // Metrologia. – 2020. – Т. 57. – № 1A. – C. 03001. – DOI 10.1088/0026-1394/57/1A/03001.

69. Guide to the Realization of the ITS-90. Fixed Points: Influence of Impurities. Consultative Committee for Thermometry under the auspices of the International Committee for Weights and Measures / B. Fellmuth, K. D. Hill, J. V. Pearce, [и др.]. – BIPM, 2018. – 23 с. – URL: https://www.bipm.org/documents/20126/41773843/Guide ITS-90_2_1_Impurities_2018.pdf/68567148-cc72-e4a8-7dd0-e913a5b42b32?version=1.5&t=1593069539825&download=true (дата обращения: 25.04.2024). – Текст : электронный.

70. The influence of some relevant metallic impurities in the triple point of mercury temperature / C. Tabacaru, D. Del Campo, E. Gómez [и др.] // Metrologia. – 2016. – Т. 53. – № 1. – C. 51-60. – DOI 10.1088/0026-1394/53/1/51.

71. Yamazawa, K. Thermal Analysis of the Heater-Induced Realization of the Tin Fixed Point / K. Yamazawa, J. V. Widiatmo, M. Arai // International Journal of Thermophysics. – 2007. – Vol. 28. – № 6. – P. 1941-1956. – DOI 10.1007/s10765-007-0280-1.

72. Pearce, J. V. Impurity and thermal modelling of SPRT fixed-points / J. V. Pearce, R. I. Veltcheva, M. J. Large. – Текст : электронный // TEMPERATURE: ITS MEASUREMENT AND CONTROL IN SCIENCE AND INDUSTRY, VOLUME 8: Proceedings of the Ninth International Temperature Symposium. – Los Angeles, California, USA, 2013. – С. 283-288. – URL: <https://pubs.aip.org/aip/acp/article/1552/1/283-288/878938> (дата обращения: 18.05.2024).

73. De Boor, C. A practical guide to splines: with 32 figures : Applied mathematical sciences. A practical guide to splines / C. De Boor. – Rev. ed. – New York : Springer, 2001. – Вып. v. 27. – 346 с.

74. Приказ Росстандарта №3253 от 23.12.2022 г. «Государственная поверочная схема для средств измерения температуры». – 2023. – URL: <https://www.gost.ru/portal/gost/home/activity/documents/orders#/order/394724> (дата обращения: 01.02.2023). – Текст : электронный.

75. Приказ Росстандарта №2712 от 19.11.2024 г. «Государственная поверочная схема для средств измерения температуры». – 2024. – URL: <https://www.gost.ru/portal/gost/home/activity/documents/orders#/order/624315> (дата обращения: 19.11.2024). – Текст : электронный.

76. Recommended values of temperature on the International Temperature Scale of 1990 for a selected set of secondary reference points / R. E. Bedford, G. Bonnier, H. Maas, F. Pavese // Metrologia. – 1996. – Т. 33. – № 2. – С. 133-154. – DOI 10.1088/0026-1394/33/2/3.

77. Blanke, W. Thermische Zustandsgrossen von SF6 auf der Dampfdruckkurve zwischen dem Tripelpunkt und dem Kritischen Punkt sowie im Einphasengebiet zwischen 225 K und 450 K / W. Blanke, G. Klingenberg, R. Weiss // PTB-Mitteilungen. – 1993. – № 103. – С. 27-35.

78. Large scale xenon purification using cryogenic distillation for dark matter detectors / Z. Wang, L. Bao, X. H. Hao [и др.] // Journal of Instrumentation. – 2014. – Т. 9. – № 11. – С. P11024-P11024. – DOI 10.1088/1748-0221/9/11/P11024.

79. Techniques for approximating The international temperature scale of 1990 / R. E. Bedford, G. Bonnier, H. Maas, F. Pavese. – BIPM, 2021. – 225 с. – URL: https://www.bipm.org/documents/20126/41773843/ITS-90_Techniques_Approx_signets%20WITH%20HIGHLIGHT.pdf/0899cec0-2848-8ae2-cbc6-3813078aa182?version=1.2&t=1646748695796&download=true (дата обращения: 26.05.2024). – Текст : электронный.

80. Pavese, F. Modern Gas-Based Temperature and Pressure Measurements / F. Pavese, G. Molinar Min Beciet. – Boston, MA : Springer US, 2013. – URL: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4419-8282-7> (date accessed: 23.04.2024). – Text : electronic.

81. Industrial solvents handbook / ред. E. W. Flick. – 5th ed. – Westwood, N.J : Noyes Data Corp, 1998. – 963 с.

82. Зефилов, Н. С. Химическая Энциклопедия в пяти томах. Т. 2. Химическая энциклопедия.2 / Н. С. Зефилов. – Москва : Советская энциклопедия, 1990. – 671 с.

83. Kemp, R. C. The Triple Point of Xenon as a Possible Defining Point on an International Temperature Scale / R. C. Kemp, W. R. G. Kemp, P. W. Smart // Metrologia. – 1985. – Т. 21. – № 2. – С. 43-48. – DOI 10.1088/0026-1394/21/2/001.

84. Hill, K. D. The triple point of xenon / K. D. Hill, A. G. Steele // Metrologia. – 2005. – Т. 42. – № 4. – С. 278-288. – DOI 10.1088/0026-1394/42/4/013.

85. Ancsin, J. Triple Point of Xenon / J. Ancsin // Metrologia. – 1988. – Т. 25. – № 4. – С. 221-225. – DOI 10.1088/0026-1394/25/4/004.

86. Steur, P. P. M. Comparison of xenon triple point realizations / P. P. M. Steur, P. M. C. Rourke, D. Giraudi // Metrologia. – 2019. – Т. 56. – № 1. – С. 015008. – DOI 10.1088/1681-7575/aaee3a.

87. Guder, C. A Reference Equation of State for the Thermodynamic Properties of Sulfur Hexafluoride (SF₆) for Temperatures from the Melting Line to 625K and Pressures up to 150MPa / C. Guder, W. Wagner // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2009. – Vol. 38. – № 1. – P. 33-94. – DOI 10.1063/1.3037344.

88. Ohta, T. Heat capacity and enthalpy of sublimation of sulfur hexafluoride / T. Ohta, O. Yamamuro, H. Suga // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 1994. – Vol. 26. – № 3. – P. 319-331. – DOI 10.1016/0021-9614(94)90009-4.

89. Modeling and simulation of Sulfur Hexafluoride (SF₆) purification process / J. Y. Lee, Y.-K. Yeo, H. M. Moon, D. S. Park // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2000. – Vol. 17. – № 2. – P. 252-256. – DOI 10.1007/BF02707153.

90. Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report) / J. Meija, T. B. Coplen, M. Berglund [et al.] // Pure and Applied Chemistry. – 2016. – Vol. 88. – № 3. – P. 293-306. – DOI 10.1515/pac-2015-0503.

91. Kawamura, Y. Evaluation of the triple point temperature of sulfur hexafluoride and the associated uncertainty at NMIJ/AIST / Y. Kawamura, T. Nakano // Metrologia. – 2020. – T. 57. – № 1. – C. 014003. – DOI 10.1088/1681-7575/ab47e9.

92. Kawamura, Y. Non-uniqueness and propagating uncertainties of the temperature scale realized using the triple point of sulfur hexafluoride / Y. Kawamura, T. Nakano // Measurement: Sensors. – 2022. – Vol. 24. – P. 100464. – DOI 10.1016/j.measen.2022.100464.

93. Алтунин, В. В. Теплофизические свойства двуокиси углерода / В. В. Алтунин. – Москва : Издательство стандартов, 1975. – 546 с.

94. Modernization of the International Temperature Scale ITS-90: triple point of carbon dioxide instead of triple point of mercury / V. M. Okladnikov, S. P. Polunin, N. A. Beketov, A. I. Pokhodun // Izmeritel'naya Tekhnika. – 2022. – Modernization of the International Temperature Scale ITS-90. – № 7. – C. 54-57. – DOI 10.32446/0368-1025it.2022-7-54-57.

95. Realization of the triple point of carbon dioxide in a transportable cell using long-stem SPRTs / Y. Liang, J. T. Zhang, X. J. Feng, P. Qiu // *Metrologia*. – 2023. – Т. 60. – № 1. – С. 015006. – DOI 10.1088/1681-7575/aca417.

96. M G, A. Realisation and study of a CO₂ triple point thermometric cell / A. M G, A. K, H. Y // *Revue Française De Métrologie*. – 2007. – Т. 10. – № 2007-2. – С. 31-35.

97. Evaluation on the Uncertainty Propagation With the Replacement of the Mercury Triple Point of ITS-90 / Y. Zhao, J. Zhang, Y. Liang [и др.] // *IEEE Sensors Journal*. – 2023. – Т. 23. – № 16. – С. 17951-17957. – DOI 10.1109/JSEN.2023.3294260.

98. Intercomparison of argon triple-point cells in the frame of EUROMET Project No.502 Proceedings / TEMPMEKO 2004, 9th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, [22 - 25 June 2004, Cavtat - Dubrovnik, Croatia] / Hermier Y., Bonnier G., Chimenti V. [и др.] // TEMPMEKO. – Zagreb : Laboratory for Process Measurement, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, 2005.

99. Описание типа средства измерений «Термостаты переливные прецизионные ТПП-1» // Номер в госреестре 33744-07 // ФГИС «Аршин» // <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/342426> (дата обращения 10.02.2024).

100. Effect of vacuum-degassing on the nonmetallic-inclusion content of bearing steel / V. L. Pilyushenko, B. P. Krikunov, Yu. M. Nerovnyi [et al.] // *Metallurgist*. – 1984. – Vol. 28. – № 9. – P. 311-313. – DOI 10.1007/BF00737920.

101. ГОСТ 5632-2014. Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. – Москва : М: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2015. – 54 с.

102. ГОСТ 5949-2018.Metalлопродукция из сталей нержавеющих и сплавов на железоникелевой основе коррозионно-стойких, жаростойких и жаропрочных технические условия. Легированные нержавеющие стали. – Москва : М: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2018. – 35 с.

103. ГОСТ 9941-81. Трубы бесшовные холодно- и теплодеформированные из коррозионно-стойкой стали. Технические условия. – Москва : М: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2010. – 18 с.
104. ГОСТ 34233.1-2017. Сосуды и аппараты нормы и методы расчета на прочность. Общие требования. – Москва : М: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2019. – 38 с.
105. ГОСТ 34233.2-2017. Сосуды и аппараты нормы и методы расчета на прочность. Расчет цилиндрических и конических обечаек, выпуклых и плоских днищ и крышек. – Москва : М: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2018. – 58 с.
106. Коновалова, Л. С. Теоретические основы теплотехники. Теплопередача: Учебное пособие. / Л. С. Коновалова, Ю. А. Загромов. – Томск: ТПУ, 2001. – 118 с.
107. Исаченко, В. П. Теплопередача / В. П. Исаченко. – 3, перераб. и доп. – Москва : Энергия, 1975. – 488 с.
108. Fadl, M. Numerical investigation of the influence of mushy zone parameter Amush on heat transfer characteristics in vertically and horizontally oriented thermal energy storage systems / M. Fadl, P. C. Eames // Applied Thermal Engineering. – 2019. – Vol. 151. – P. 90-99. – DOI 10.1016/j.applthermaleng.2019.01.102.
109. Batagelj, V. Numerical Modeling of Heat Flux in Fixed-Point Cells Due to the Hydrostatic-Head Effect / V. Batagelj, J. Bojkovski, J. Drnovšek // International Journal of Thermophysics. – 2011. – Vol. 32. – № 11-12. – P. 2295-2303. – DOI 10.1007/s10765-011-1057-0.
110. Quinn, T. ТЕМПЕРАТУРА / T. Quinn. – Москва : Мир, 1985. – 448 с.
111. Описание типа средства измерений «Наборы однозначных мер электрического сопротивления термостатированных МС3050Т» // Номер в госреестре 85372-22 // ФГИС «Аршин» // <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/1399129> (дата обращения 10.02.2024).

112. Batagelj, V. Methods of reducing the uncertainty of the self-heating correction of a standard platinum resistance thermometer in temperature measurements of the highest accuracy / V. Batagelj, J. Bojkovski, J. Drnov Ek // Measurement Science and Technology. – 2003. – Т. 14. – № 12. – С. 2151-2158. – DOI 10.1088/0957-0233/14/12/016.

113. Описание типа средства измерений «Измерители температуры двухканальные прецизионные МИТ 8.20» // Номер в госреестре 74918-19 // ФГИС «Аршин» // <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/582659> (дата обращения 10.02.2024).

114. Термометры сопротивления платиновые эталонные ЭТС-1С, ЭТС-1К, ЭТС-2С, ЭТС-2К, ЭТС-3М // Номер в госреестре 73672-18 // ФГИС «Аршин» // <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/529771> (дата обращения 10.02.2024).

115. Термометры сопротивления эталонные ЭТС-100М // Номер в госреестре 70903-18 // ФГИС «Аршин» // <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/395883> (дата обращения 10.02.2024).

116. Beketov, N. A. Triple point of carbon dioxide: using a new calibration point of the International Temperature Scale ITS-90 / N. A. Beketov // Izmeritel'naya Tekhnika. – 2024. – Triple point of carbon dioxide. – № 3. – С. 26-30. – DOI 10.32446/0368-1025it.2024-3-26-30.

117. Evolution of the Inner Liquid–Solid Interface During Metal Freezing / A. G. Ivanova, V. M. Fuksov, S. F. Gerasimov, A. I. Pokhodun // International Journal of Thermophysics. – 2017. – Vol. 38. – № 2. – P. 31. – DOI 10.1007/s10765-016-2168-4.

118. Meyer, C. W. ITS-90 non-uniqueness from PRT subrange inconsistencies over the range 24.56 K to 273.16 K / C. W. Meyer, W. L. Tew // Metrologia. – 2006. – Т. 43. – № 5. – С. 341-352. – DOI 10.1088/0026-1394/43/5/002.

119. White, D. R. The propagation of uncertainty with calibration equations / D. R. White, P. Saunders // *Measurement Science and Technology*. – 2007. – Т. 18. – № 7. – С. 2157-2169. – DOI 10.1088/0957-0233/18/7/047.
120. Зубченко, А. С. Марочник сталей и сплавов / А. С. Зубченко. – 2, перераб. и доп. – Москва : Машиностроение-1, 2003. – 780 с.
121. On the Sublimation of Dry-Ice: Experimental Investigation and Thermal Modelling of Low-Temperatures on a Sandy Soil / M. Vitali, G. Biancini, B. Marchetti, F. Corvaro // *Energies*. – 2023. – Vol. 16. – On the Sublimation of Dry-Ice. – № 2. – P. 987. – DOI 10.3390/en16020987.
122. Mazzoldi, A. CO₂ transportation for carbon capture and storage: Sublimation of carbon dioxide from a dry ice bank / A. Mazzoldi, T. Hill, J. Colls // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. – 2008. – Vol. 2. – CO₂ transportation for carbon capture and storage. – № 2. – P. 210-218. – DOI 10.1016/S1750-5836(07)00118-1.
123. Reference Correlation of the Thermal Conductivity of Carbon Dioxide from the Triple Point to 1100 K and up to 200 MPa / M. L. Huber, E. A. Sykioti, M. J. Assael, R. A. Perkins // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2016. – Vol. 45. – № 1. – P. 013102. – DOI 10.1063/1.4940892.
124. Van Der Gulik, P. S. Viscosity of carbon dioxide in the liquid phase / P. S. Van Der Gulik // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. – 1997. – Vol. 238. – № 1-4. – P. 81-112. – DOI 10.1016/S0378-4371(96)00466-9.
125. Span, R. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa / R. Span, W. Wagner // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1996. – Vol. 25. – № 6. – P. 1509-1596. – DOI 10.1063/1.555991.
126. Варгафтик, Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей / Н. Б. Варгафтик. – Москва : Наука, 1972. – 720 с.
127. Reference Correlation for the Viscosity of Ethanol from the Triple Point to 620 K and Pressures Up to 102 MPa / S. Sotiriadou, E. Ntonti, D. Velliadou [et al.]

// International Journal of Thermophysics. – 2023. – Vol. 44. – № 3. – P. 40. – DOI 10.1007/s10765-022-03149-z.

128. Khasanshin, T. S. Thermodynamic properties of ethanol at atmospheric pressure / T. S. Khasanshin, A. A. Aleksandrov // Journal of Engineering Physics. – 1984. – Vol. 47. – № 3. – P. 1046-1052. – DOI 10.1007/BF00873717.

129. Clayton, J. O. The heat capacity and entropy of carbon monoxide. Heat of vaporization. Vapor pressures of solid and liquid. Free energy to 5000°k. From spectroscopic data / J. O. Clayton, W. F. Giaque // Journal of the American Chemical Society. – 1932. – Vol. 54. – № 7. – P. 2610-2626. – DOI 10.1021/ja01346a004.

130. Зефи́ров, Н. С. Химическая Энциклопедия в пяти томах. Т. 4. Химическая энциклопедия.4 / Н. С. Зефи́ров. – Москва : Советская энциклопедия, 1990. – 671 с.

Приложение А. Значения физических свойств веществ, применяемых при моделировании

Таблица А1. Значения физических свойств стали 12Х18Н10Т.

Физическая величина	Температура, °С	Значение физической величины	Источник
Плотность, кг/м ³	–50	7920	[120]
Теплопроводность, В/м·К	–50	15	[120]
Изобарная теплоемкость, Дж/кг· К	–50	430	[120]

Таблица А2. Значения общих физических свойств диоксида углерода

Физическая величина	Значение физической величины	Источник
Молярная масса, г/моль	44,009	[80]
Температура тройной точки, К	216,592	[80]
Избыточное давление на линии насыщения при температуре тройной точки, МПа	0,518	[80]
Удельная теплота плавления, Дж/кг	190870,049	[79]
Удельная теплота испарения, Дж/кг	307891,568	[80]

Таблица А3. Значения физических свойств диоксида углерода в твердой фазе.

Физическая величина	Температура, °С	Значение физической величины	Источник
Теплопроводность, В/м·К	–78,8	0,15	[121]
Плотность, кг/м ³	–78,8	1511	[121]
Изобарная теплоемкость, Дж/кг· К	–78,8	849	[122]

Таблица А4. Значения физических свойств диоксида углерода в жидкой фазе.

Физическая величина	Температура, °С	Значение физической величины	Источник
Теплопроводность, В/м·К	–50	0,173	[123]
Теплопроводность, В/м·К	20	0,091	[123]
Динамическая вязкость, Па·С	–50	0,0002532	[124]
Динамическая вязкость, Па·С	20	0,0000716	[124]
Плотность, кг/м ³	–56	1178,46	[125]
Плотность, кг/м ³	20	775	[125]
Изобарная теплоемкость, Дж/кг· К	–50	1953,2	[125]
Изобарная теплоемкость, Дж/кг· К	20	4014,5	[125]

Таблица А5. Значения физических свойств диоксида углерода в газообразной фазе.

Физическая величина	Температура, °С	Значение физической величины	Источник
Теплопроводность, В/м·К	–50	0,012	[123]
Теплопроводность, В/м·К	20	0,035	[123]
Динамическая вязкость, Па·С	–50	0,0000109	[124]
Динамическая вязкость, Па·С	20	0,0000184	[124]
Плотность, кг/м ³	–50	17,926	[125]
Плотность, кг/м ³	20	194,2	[125]
Изобарная теплоемкость, Дж/кг· К	–56	0,099	[125]
Изобарная теплоемкость, Дж/кг· К	20	4155,8	[125]

Таблица А6. Значения физических свойств этанола в жидкой фазе.

Физическая величина	Температура, °С	Значение физической величины	Источник
Теплопроводность, В/м·К	–55	0,1853	[126]
Теплопроводность, В/м·К	20	0,1675	[126]
Поверхностное натяжение, Н/м	–50	0,0228	[126]
Динамическая вязкость, Па·С	–50	0,0006974	[127]
Динамическая вязкость, Па·С	20	0,00026	[127]
Плотность, кг/м ³	–50	851,8	[127]
Плотность, кг/м ³	20	790	[127]
Изобарная теплоемкость, Дж/кг· К	–50	2013,4	[128]
Изобарная теплоемкость, Дж/кг· К	20	2396,1	[128]

Таблица А7. Значения физических свойств кислорода

Физическая величина	Значение физической величины	Источник
Молярная масса, г/моль	31,9988	[80]
Температура тройной точки, К	54,3584	[80]
Удельная теплота плавления, Дж/кг	13875,52	[80]

Таблица А8. Значения физических свойств азота

Физическая величина	Значение физической величины	Источник
Молярная масса, г/моль	28,0135	[80]
Температура тройной точки, К	63,151	[80]
Удельная теплота плавления, Дж/кг	25844,70	[80]

Таблица А9. Значения физических свойств воды

Физическая величина	Значение физической величины	Источник
Молярная масса, г/моль	18,015	[69]
Температура тройной точки, К	273,16	[69]
Удельная теплота плавления, Дж/кг	333499,86	[69]

Таблица А9. Значения физических свойств воды

Физическая величина	Значение физической величины	Источник
Молярная масса, г/моль	18,015	[80]
Температура тройной точки, К	273,16	[80]
Удельная теплота плавления, Дж/кг	333499,86	[80]

Таблица А10. Значения физических свойств метана

Физическая величина	Значение физической величины	Источник
Молярная масса, г/моль	16,043	[80]
Температура тройной точки, К	90,635	[80]
Удельная теплота плавления, Дж/кг	58467,87	[80]

Таблица А11. Значения физических свойств этана

Физическая величина	Значение физической величины	Источник
Молярная масса, г/моль	30,07	[80]
Температура тройной точки, К	90,36	[80]
Удельная теплота плавления, Дж/кг	19354,84	[80]

Таблица А12. Значения физических свойств пропана

Физическая величина	Значение физической величины	Источник
Молярная масса, г/моль	44,097	[80]
Температура тройной точки, К	85,528	[80]
Удельная теплота плавления, Дж/кг	79370,48	[80]

Таблица А13. Значения физических свойств монооксида углерода

Физическая величина	Значение физической величины	Источник
Молярная масса, г/моль	28,01	[129]
Температура тройной точки, К	68,9	[129]
Удельная теплота плавления, Дж/кг	29810,78	[129]

Таблица А14. Значения физических свойств кварцевого стекла

Физическая величина	Температура, °С	Значение физической величины	Источник
Плотность, кг/м ³	20	2201	[130]
Теплопроводность, В/м·К	20	1,34	[130]
Изобарная теплоемкость, Дж/кг· К	20	703	[130]

**Приложение Б. Эскиз макета ампулы для реализации тройной точки
диоксида углерода**

