

1990 ULUSLARARASI SICAKLIK ÖLÇEĞİNE (ITS-90) UYGUN CIVA ÜÇLÜ NOKTASI HÜCRELERİNİN TÜBİTAK-UME'DE YAPIMI

Murat KALEMCI
Ahmet T. İNCE
Georges BONNIER

ÖZET

Cıvanın üçlü noktası, 1990 yılında kabul edilen Uluslararası Sıcaklık Ölçeğinin (ITS-90) sabit noktalarından biridir. Üçlü nokta, termodinamikte katı, sıvı ve gaz halinin bir arada ve denge halinde bulunduğu durum olarak tanımlanır. Cıva üçlü noktasının katı, sıvı ve gaz halinin dengede bulunduğu sıcaklık $-38,8344$ C olarak tanımlanmıştır. Cıva sabit noktasının önemi, Standart Platin Direnç Termometrelerin kalibrasyonu için genellikle alt sınırı oluşturmasıdır. Sonuç olarak, cıva üçlü noktası, birincil seviye sıcaklık laboratuvarlarının mutlaka gerçekleştirmesi gereken bir faz geçişi; ikincil seviye laboratuvarlar içinse kolay hazırlanabilmesi özelliğiyle -40°C civarındaki ölçümler için pratik bir çözümdür.

TÜBİTAK-UME Sıcaklık Grubu ITS-90 Ulusal Ölçeğin oluşturulması amaçlı bir dizi yeni sabit noktaların yapımına başlanmıştır. Cıva sabit noktası da bu sıcaklık sabit noktalarından biridir ve bu kapsamda 3 adet cıva hücresi oluşturulmuştur.

Cıva sabit noktasının yapımında, hücre malzemesi olarak dış çapı 38 mm, iç çapı ise 34 mm olan borosilika cam, kullanılmıştır. Hücrelerin temizliği saf nitrik asit ve seyreltik hidroflorik (HF) asit ile gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 20 cm yüksekliğe sahip olacak şekilde yüksek saflıkta cıva ile doldurulan hücreler, vakum altında kapatılmıştır. Kapatılan hücreler, teflon malzeme ile izole edildikten sonra paslanmaz çelikten yapılmış olan muhafaza tüpü içerisine yerleştirilmiştir.

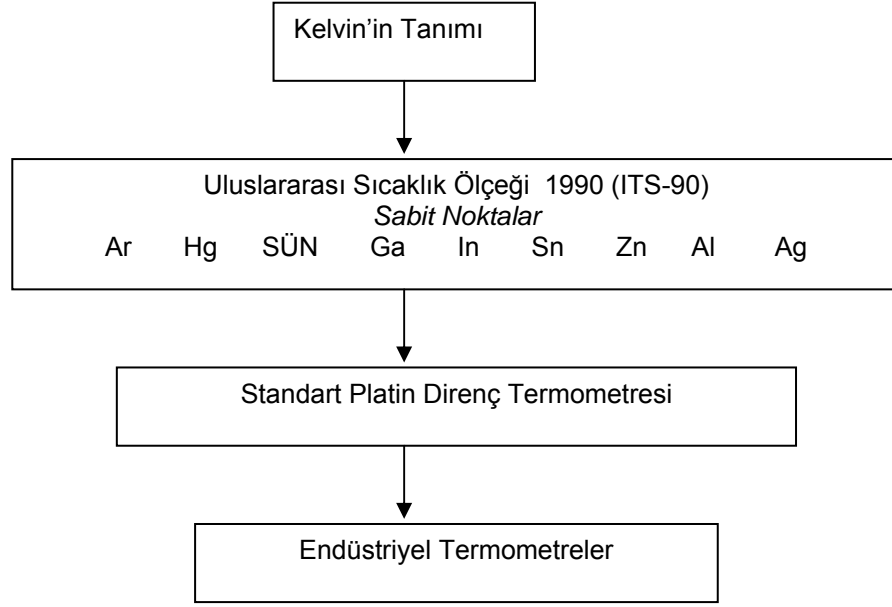
Bu bildiride, TÜBİTAK-UME' de ilk defa yapılmış olan hücrelerin, yapım aşamalarından ve referans cıva hücresiyle elde edilen karşılaştırma sonuçlarından ve son olarak da yeni hücreler ile elde edilen ölçüm belirsizliklerinden bahsedilecektir.

1. GİRİŞ

Cıva üçlü noktası ($-38,8344^{\circ}\text{C}$), 1990 yılında kabul edilen ITS-90'ın tanımladığı referans sıcaklık noktalarından biridir [1]. Standart Platin Direnç Termometreleri'nin (SPRT) 0°C altındaki kalibrasyonlarında mutlaka yer alması gereken bir ölçüm noktasıdır.

Sıcaklık metrolojisi açısından izlenebilirlik zincirine bakacak olursak (Şekil 1.), zincirin en tepesinde, suyun üçlü noktası sıcaklığının $1/273,16$ 'sı olarak tanımlanmış olan SI birimi Kelvin'i görürüz. 1990 kabul edilmiş olan ITS-90 ise termodinamik sıcaklığı, birçok sabit nokta ölçümü ile matematiksel denklemin hesaplanmasıyla en doğru şekilde gerçekleştiren ölçektir.

Cıva üçlü noktası bahsedilen ölçeğin en önemli sabit noktalarından birini oluşturur ve endüstriye aktarılan izlenebilirlik zincirin vazgeçilmez bir halkasıdır.



Şekil 1. İzlenebilirlik Zinciri.

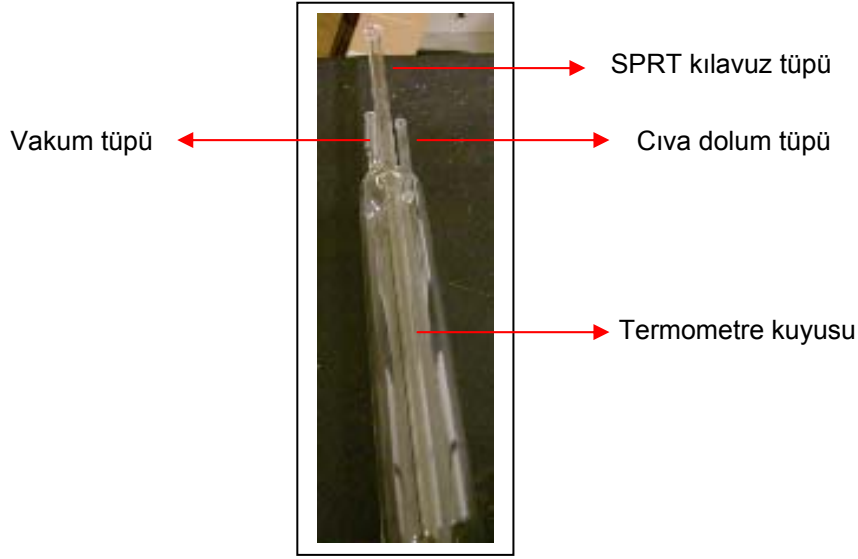
Cıva üçlü noktasını gerçekleştirmek için, farklı enstitülerin sıcaklık laboratuvarları tarafından çeşitli hücreler ve cihazlar geliştirilmiştir [2–4]. Kapsül tipi SPRT'ler için adyabatik soğutucular tasarlanmış iken SPRT'lerin cıva üçlü noktası kalibrasyonları için kullanılan yaygın metot, geleneksel büyük hücreye sürekli ısı akısı (continuous heat flux) uygulanması şeklindedir.

TÜBİTAK-UME'de sabit nokta yapım çalışmaları uzun yıllardır devam etmektedir. UME yapımı birçok sabit nokta, gerek ikili olarak gerekse EURAMET projesi kapsamında birçok karşılaştırmaya katılmıştır [5]. Cıva sabit noktasının yapım çalışmalarına ise ilk olarak 2005 yılında yapılan paslanmaz çelik hücre ile başlanmıştır [6]. TÜBİTAK-UME referans hücresi ile yapılan karşılaştırmadan elde edilen başarılı sonuç üzerine yapım çalışmalarına hız verilmiş ve ilk etapta 3 adet hücrenin yapımı tamamlanmıştır.

Daha sonra, üretilen yeni cıva hücreleri ulusal referans hücreyle karşılaştırmaya alınmış ve karşılaştırmaya ait belirsizlik hesaplanmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

Cıva hücrelerinin yapımında, hücre malzemesi olarak, dış çapı 38 mm, iç çapı ise 34 mm olan borosilik cam kullanılmıştır. Hücrenin tam ortasında dış çapı 11 mm olan ve hücre tabanına 2 cm kalana kadar yaklaşan termometre kuyusu bulunmaktadır. Hücreye, biri cıvanın doldurulmasında diğeri ise hücrenin vakuma alınmasında kullanılmak üzere ve termometre kuyuna göre simetrik olarak yer alan 6 mm dış çapa sahip 2 adet cam tüp monte edilmiştir. Ayrıca, hücreye, kalibre edilecek SPRT'ye kılavuzluk etmesi amacıyla termometre kuyusundan 20 cm yukarıya uzanan bir tüp ilave edilmiştir. Hücre malzemesine ait bir fotoğraf şekil 2. de verilmektedir



Şekil 2. Cıva üçlü noktası hücre malzemesi.

Hücrenin hacmi yaklaşık 0,18 l olup, ilk iki hücre yaklaşık 2,3 kg cıva ile doldurulmuştur. Üçüncü hücre ise yaklaşık 1,5 kg damıtılmış cıva ile doldurulmuştur. Cıva miktarı, hücre içindeki serbest sıvı yüksekliğinin (free liquid level), ilk iki hücre için yaklaşık 20 cm olacağı şekilde ayarlanmıştır. Üçüncü hücredeki cıva miktarı yaklaşık 15 cm sıvı yüksekliğine denk gelmektedir. Hücrelerle ilgili genel bilgiler tablo 1. de bulunabilir.

Tablo 1. Cıva hücreleri için genel bilgiler.

Hücrenin iç çapı	3,4 cm
Termometre kuyusunun dış çapı	1,1 cm
Cıvanın kapladığı kesit alan	8,13 cm ²
Hücrenin toplam hacmi	178,81 cm ³
Oda sıcaklığındaki cıvanın özkütlesi	13,691 g/ cm ³
Kullanılan cıva miktarı	2300 g
Kullanılan cıvanın yaklaşık mol sayısı	11,5

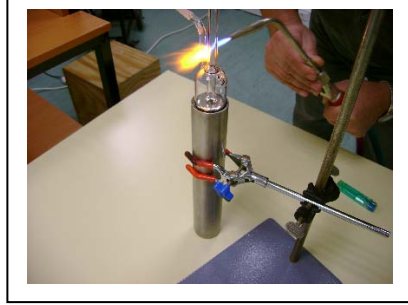
Borosilika hücre malzemesinin yapımı tamamlandıktan sonra, üzerindeki stresin giderilmesi amacıyla yüksek sıcaklıkta tavlama işlemine alınmıştır. Sonrasında ise kimyasal temizlik safhası başlamıştır. Kimyasal temizlik Hücrenin temizliği için uygulanan adımlar aşağıda verilmiştir:

1. Seyreltik hidroflorik asit ile temizleme,
2. Kromik asit ile temizleme,
3. Nitrik asit ile temizleme,
4. Buhar ile temizleme.

Temizlenen hücre doludan önce yüksek sıcaklıkta ve vakum altında kurutulmuştur.

Üç hücre de, üretici firma tarafından belirtilen orijinal saflığı %99,9999 olan cıva ile doldurulmuştur. İlk hücrede (Hg-BS1) kullanılan cıva için, yüzeyinde bulunan çözünmemiş katı kirliliklerin filtrasyonu dışında, hiçbir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır. Hücre içindeki cıva miktarı yeterli yüksekliğe ulaştığında doldurma işlemi tamamlanmış ve doldurma tüpü kapatılmıştır. Daha sonra hücre, 2 mm et kalınlığı olan Teflon kılıf içine yerleştirilmiştir. Teflon kılıf kullanımı izolasyon amaçlı olup, faz geçiş

süresini artırmak amaçlıdır. Sonraki aşamada ise cıva hücresi içindeki hava pompalanmaya başlanmış ve hücre içindeki basınç değeri 5×10^{-02} mbar iken, şekil 3. de görülebileceği gibi kapatılmıştır



Şekil 3. Cıva üçlü noktası hücresi kapatılırken

İkinci hücreye (Hg-BS2) doldurulan cıva, saflaştırma amacıyla, önce filtre edilmiş sonrasında ise sırasıyla seyreltik baz çözeltisinde ve seyreltik asit çözeltisinde, şekil 4.de gösterildiği gibi hava ile çalkalanarak yıkanmıştır. Her bir yıkama işleminden sonra cıva damıtılmış su ile durulanmış, filtre kâğıdı ile kurutulmuştur.



Şekil 4. Cıva saflaştırma işleminden bir görüntü

Üçüncü cıva üçlü nokta hücresi (Hg-BS3) hazırlanırken, ikinci hücre için gerçekleştirilen saflaştırma işlemleri tekrarlanmış ancak ilaveten cıva içinde metal kirliliklerden kurtulmak amacıyla vakum ortam altında damıtma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için, hücreye doldurulacak olan cıvadan bir miktar fazlası cam tüpe konulmuş ve şekil 5.de de görülebileceği üzere, tüp endüstriyel kuru fırın içerisine yerleştirilmiştir. Düşük vakum altında yaklaşık 300 °C'de kaynamaya başlayan cıva, önce buhar faza geçip daha sonra soğutulan bölgeden geçerken tekrar yoğunlaşıp sıvı faza geçer. Tüm bu işlem sırasında, cıva buharını hapsedmek amacıyla sıvı azot sıcaklığında çalışan soğuk tuzak kullanılmıştır. Damıtılan cıva önce cam tüp içine alınmış, sonra ölçümlerin yapılacağı hücreye aktarılmıştır.

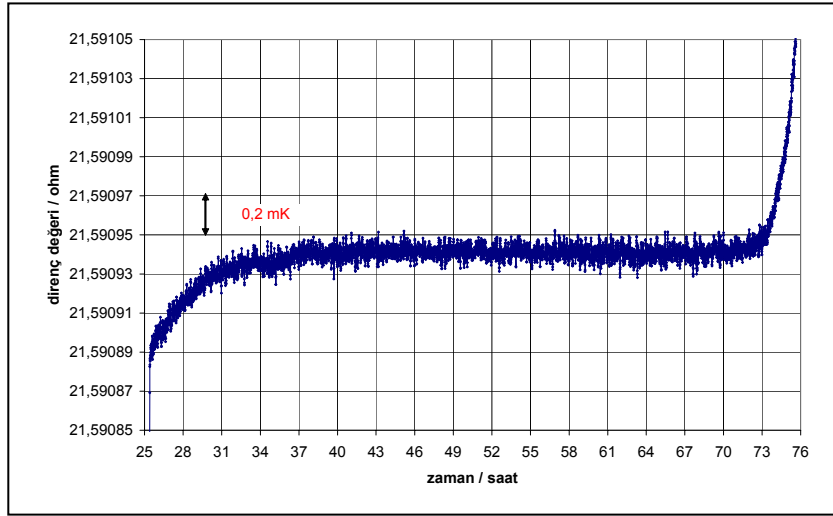


Şekil 5. Cıva damıtma sistemi

Hazırlanan üç hücre de, güvenlik amacıyla paslanmaz çelik muhafaza tüpü içine alınmış, sonrasında hücre karakterizasyonuna yönelik ölçümler başlatılmıştır.

3. ÖLÇÜMLER

Üretilen 3 yeni cıva üçlü nokta hücresinin ölçümleri ASL F18 direnç köprüsü, 25 Ω 'luk Tinsley yapımı standart direnç ve Hart Scientific ve Tinsley yapımı 2 adet SPRT kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cıva üçlü noktası, cıvayı ergiterek ya da dondurarak elde edilebilir. Saf metallere yapılan deneylerde teorik olarak her iki durumda da aynı değerin elde edilmesi gerekmektedir. Yapılan ilk hücreyle elde edilen ergime platosu şekil 6.'da görülebilir. Plato süresi 40 saat civarında olup, ergime geçiş aralığı 0,2 mK düzeyindedir. Bu kadar uzun bir plato süresi çok sayıda SPRT'nin kalibrasyonuna, geçiş aralığının darlığı ise düşük belirsizlikle ölçüm yapılmasına olanak tanır.



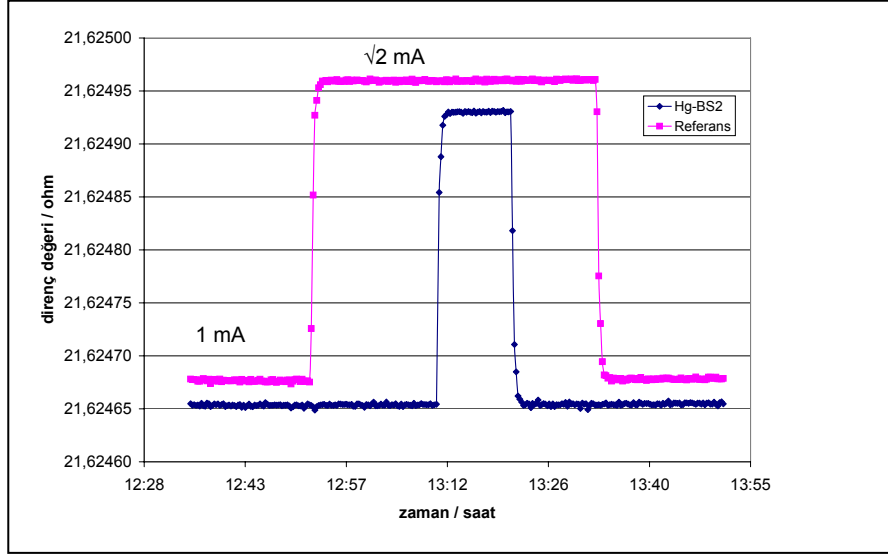
Şekil 6. Hg-BS1 ile elde edilen ergime platosu.

Üretilen 3 yeni cıva üçlü nokta hücresi, ulusal standart olan referans TÜBİTAK-UME referans hücresiyle karşılaştırmaya alınmıştır. Her bir hücrenin ölçümü için aynı düzenek (aynı köprü, aynı termometre ve aynı banyo) kullanılmıştır.

Hücrelerin karşılaştırması boyunca SPRT üzerinden 1 mA ve $\sqrt{2}$ mA olmak üzere iki farklı akım değeri geçirilerek sıfır akım düzeltmesi yapılmıştır. Sıfır akım düzeltmesi yapılırken kullanılan denklem

$$R_{0mA} = (2 \times R_{1mA}) - (R_{\sqrt{2mA}}) \quad (1)$$

Referans hücre ile Hg-BS2 seri numaralı hücrenin karşılaştırması sırasında, iki farklı akım değeriyle alınan ölçümlere ait grafik şekil 7. de verilmiştir.



Şekil 7. İki farklı akım değeriyle alınan ölçüm sonuçları.

Ayrıca, elde edilen direnç değerleri için, hücre içindeki sıvı haldeki cıva yüksekliğine bağlı olan hidrostatik basınç düzeltilmesi de yapılmıştır. Son analizde tüm ölçüm sonuçları direnç oranı üzerinden karşılaştırılmıştır. Direnç oranı hesaplaması için, ITS-90 tarafından öngörülen ve aşağıda verilmiş olan formül kullanılmıştır.

$$W_{Hg} = \frac{R_{Hg}}{R_{0,01^{\circ}C}} \quad (2)$$

Denklemden R_{Hg} , SPRT'nin cıva üçlü noktasındaki direnç değeri, $R_{0,01^{\circ}C}$ ise SPRT'nin suyun üçlü noktasındaki direnç değeridir.

2008 yılı içinde ve çeşitli zaman dilimlerinde gerçekleştirilen karşılaştırma sonuçları tablo 2.'de verilmiştir.

Tablo 2. Karşılaştırma sonuçları.

	Referans Cıva Hücresi	Hg-BS1	Hg-BS2	Hg-BS3
Ortalama W değeri	0,8441748	0,8441723	0,8441738	0,8441734
Referans hücreden sapma değeri / W		-0,0000025	-0,0000010	-0,0000014
Referans hücreden sapma değeri / mK		-0,63	-0,26	-0,35

Karşılaştırmanın belirsizliği hesaplanırken, tüm cıva hücreleri için aynı elektriksel donanım ve suyun üçlü noktası hücresi kullanıldığı için, bu başlıklardan kaynaklanan belirsizlik unsurları göz önüne alınmamış ve genişletilmiş belirsizlik 0,48 mK olarak hesaplanmıştır.

4. SONUÇ

TÜBİTAK-UME bünyesinde 3 adet yeni cıva üçlü nokta hücresi üretilmiştir. Hücrelerin yapımında, üretici firma tarafından %99,9999 olarak beyan edilen saflık değerine cıva malzemesi kullanılmıştır. İlk hücrenin doldurulduğu cıva, doğrudan firmanın sağladığı şekilde, ikinci ve üçüncü hücrelerin yapımında kullanılan cıva üzerinde farklı saflaştırma işlemleri uygulanmıştır.

Yeni yapılan hücrelerle, TÜBİTAK-UME referans hücre arasında yürütülen karşılaştırma sonunda, saflaştırma işlemi uygulanan cıva hücrelerinin referans hücreden sapma değerlerinin sırasıyla -0,26 mK ve -0,35 mK olduğu hesaplanmıştır. Hiçbir saflaştırma işlemi uygulanmamış olan ilk hücrenin referans hücreden sapma değeri ise -0,63 mK'dir.

Karşılaştırma belirsizliğinin 0,48 mK olduğu göz önüne alındığında ikinci ve üçüncü hücrelerin sapma değerleri karşılaştırma belirsizliği içinde yer almakta olup, birincil seviye ölçümlerde referans hücre olarak kullanımı uygundur. Hg-BS3 seri numaralı hücre ile alınan sonuçların, Hg-BS2 ile elde edilene kıyasla 0,1 mK daha fazla sapma göstermesi beklenen sonuç olmamakla beraber, damıtılan cıvanın doğrudan değil de başka bir cam tüp aracılığıyla hücreye aktarılmasının bu sonucu doğurmuş olabileceği sonucuna varılmıştır.

İlk hücrenin sapma değeri ise karşılaştırma belirsizliğinin dışındadır ancak sergilediği kararlı ölçüm sonuçları ile rahatlıkla ikincil seviye standart olarak, platin direnç termometre kalibrasyonlarında kullanılabilir.

Sonuç olarak, TÜBİTAK-UME yapımı cıva üçlü noktası hücrelerinden alınan sonuçlar doğrultusunda, UME yapımı hücrelerin referans hücre olarak kullanılabilmesi görülmektedir. Bu çalışma ışığında, daha düşük belirsizliğe sahip, yeni nesil hücrelerin imalatı ve karakterizasyonu çalışmaları devam etmektedir. Bu kapsamda TÜBİTAK-UME yapımı hücrelere özgü yeni bir damıtma sistemi oluşturulmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] PRESTON H. THOMAS, "The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)", Metrologia, 27,3-10, 1990.
- [2] HERMIER Y., BONNIER G., "The mercury point realization: estimate of some uncertainties", VII. International Symposium on Temperature, 287-291, 1992.
- [3] FURUKAWA G.T., "Realization of the mercury triple point", VII. International Symposium on Temperature, 281-285, 1992.
- [4] PAVESE F., MARCARINO P., GIRAUDI D., DEMATTEIS R., "IMGC Cells for the Realisation of the Triple Point of Mercury", TEMPMEKO Proceedings, 112-117, 1999.
- [5] MANGUM B. PFEIFER E.R., STROUSE G.F., VALENCIA-RODRIGUEZ, TIN J.H, YEH T.I., MARCARINO M., LIU Y., ZHAO Q., INCE A.T., NUBBEMEYER H.G., JUNG H.J., " Comparison of some NIST fixed-point cells with similar cells of other standards laboratories", Metrologia, 33, 1996
- [6] KALEMCI M., BONNIER G., "Construction of Mercury Triple Point Cell in UME", Proceedings of CAFMET Conference , 2008

ÖZGEÇMİŞLER

Murat KALEMCI

1972 yılı İzmir doğumludur. Bornova Anadolu Lisesi'ni bitirdikten sonra O.D.T.Ü. Fizik bölümüne girmiştir. 1996 yılındaki mezuniyetinin ardından aynı üniversitede Yüksek Lisans çalışmalarına başlamış ve 1999 yılında Yüksek Fizikçi unvanını almıştır. 2004 yılından bu yana Yeditepe Üniversitesi Fizik bölümünde doktora çalışmalarını sürdürmektedir. 1998 yılından bu yana TÜBİTAK-UME Sıcaklık Grubu Laboratuvarının Kontak Sıcaklık alanında ve özellikle birincil seviye sabit nokta yapım ve ölçümleri konusunda uzman araştırmacı olarak çalışmaktadır.

Ahmet T. İNCE

1962 yılı Sivas-Zara doğumludur. 1992 yılında, İngiltere Manchester Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Enstitüsü Enstrümantasyon ve Analitik Bilimi bölümünden (DIAS-UMIST) doktorasını almıştır. 1992–1994 yılları arasında doktora sonrası çalışmalarına Londra Üniversitesinde devam etmiştir. 1994–1998 yılları arasında, TÜBİTAK UME' de Uzman araştırmacı statüsünde, Sıcaklık Standartları laboratuvarı sorumlusu ve Fizik grup başkanı olarak çalışmıştır. 1998 yılında Yeditepe Üniversitesi Fizik bölümünün başına geçmiştir ve halen Fizik Bölüm başkanlığı görevini sürdürmektedir. 2002–2005 yılları arasında Yeditepe Üniversitesi Fen–Edebiyat Fakültesi Dekan yardımcılığı görevini üstlenmiştir. 2005 yılından bu yana ise aynı fakültede Dekanlık olarak görevini sürdürmektedir. 2002 yılından bugüne TÜRKAK Denetçisi ve 2006 den bugüne TÜRKAK Baş Denetçisi olarak görev yapmaktadır. Aynı zamanda 2002 yılından bu yana TÜRKAK “Ölçme Tekniği ve Kalibrasyonlar” Sektör Komitesi üyesi ve başkanıdır.

Georges BONNIER

LNE INM' nin eski müdür yardımcısıdır. Aynı kurumun sıcaklık standartları laboratuvarı sorumluluğunu uzun yıllar boyunca sürdürmüştür. Metroloji konusunda uzman olup, TÜBİTAK UME için danışmanlık yapmaktadır.