

## Wpływ zanieczyszczeń na punkt potrójny rtęci

Andrzej Wełna (Zakład Fizykochemii, GUM)

Artykuł jest podsumowaniem czterech miesięcy pracy badawczej w Hiszpańskim Centrum Metrologicznym (CEM). Badania były wykonane w ramach indywidualnego grantu (Researcher Mobility Grant), realizowanego w Europejskim Programie Badań Naukowych w Metrologii, współfinansowanym przez Unię Europejską. Celem tych badań było dostarczenie dodatkowych wyników do wspólnego projektu badawczego JRP SIB10 NOTED (Novel Techniques for Traceable Temperature Dissemination), poprzez wykonanie eksperymentów z domieszkowaniem komórek. Głównym zadaniem było badanie wpływu zanieczyszczeń metalicznych o znanych stężeniach na realizację punktu potrójnego rtęci i potwierdzenie poprawności wyników uzyskanych wcześniej przez CEM. W artykule omówiono przebieg prac, od wykonania komórek punktu potrójnego rtęci, poprzez domieszkowanie znanymi wartościami zanieczyszczeń, do wykonania pomiarów.

The article is a summary of four months of scientific work in Centro Español de Metrología (CEM). Research were realised under an individual grant (Researcher Mobility Grant) performed within European Metrology Research Programme, co-funded by the European Union. The aim of this study was to provide additional results to the joint research project JRP SIB10 NOTED (Novel Techniques for Traceable Temperature Dissemination), by performing experiments with doped cells. The main task was to study the influence of metal impurities with known concentrations on the realization of the triple point of mercury and validation measurements previously performed by CEM. The article discusses the progress of work from the performance of the triple point of mercury cells, doping by impurities with known values and the measurements.

### Wstęp

Punkt potrójny rtęci ( $-38,8344\text{ °C}$ ) jest definicyjnym punktem stałym Międzynarodowej Skali Temperatury z 1990 r. Do produkcji punktów stałych temperatury używa się pierwiastków najwyższej czystości. Rtęć jest jednym z pierwiastków, który możemy otrzymać z czystością przekraczającą 8N (99,999 999 %), a pomiary temperatury w punkcie potrójnym rtęci charakteryzują się bardzo dużą dokładnością, co powoduje, że zanieczyszczenia występujące w rtęci są dominującym źródłem niepewności. W przypadku dostępności analizy zanieczyszczeń do obliczenia korekcji oraz szacowania niepewności, przy realizacji ITS-90 rekomendowana jest metoda SIE (Sum of Individual Estimates) [2]. Do analizy SIE potrzebne są jednak dane o wpływie niskich koncentracji zanieczyszczeń na dany punkt stały temperatury. W tym kierunku, w CEM, kilka lat temu podjęto prace nad badaniem wpływu zanieczyszczeń na tempe-

ratwę punktu potrójnego rtęci. Są one kontynuowane m.in. w projekcie JRP NOTED.

### Przygotowanie komórek rtęci

Pierwszym etapem było napełnienie komórek, co zostało przeprowadzone z zastosowaniem stanowiska destylacji rtęci zbudowanego w CEM (rys. 1). Procedura napełniania komórek poprzez destylację zapobiega napełnianiu komórek pęcherzykami powietrza i chroni przed procesem utleniania.

Komórki zostały wykonane ze szkła borokrzemianowego lub zamiennie kwarcowego. Czyszczenie przeprowadzono za pomocą kwasu azotowego, pozostawiając wypełnione kwasem komórki na 24 godziny. Następnie komórki płukano wodą destylowaną i przez 72 godziny przepuszczano parę wodną przechodzącą przez komórki, w celu uniknięcia ługowania szkła. Następnie puste komórki były ważone w Laboratorium Masy CEM. Komórki rtęci były



Rys. 1. Stanowisko do produkcji komórek oparte na zasadzie destylacji rtęci

foto. arch. GUM



Rys. 2. Komórka punktu potrójnego rtęci wykonana na stanowisku CEM

foto. arch. GUM

napełniane w zamkniętym układzie do destylacji, pod ciśnieniem na poziomie co najmniej  $10^{-2}$  mbar podczas całego procesu napełniania. Aby uniknąć utraty ciepła, naczynie z rtęcią zostało dodatkowo zaizolowane oraz zastosowano dodatkowy przewód grzejny owinięty na rurze łączącej kolbę z rtęcią i chłodnicę układu, aby uniknąć zbyt wczesnej kondensacji pary rtęci. Po napełnieniu odpowiednią ilością rtęci (czas destylacji około 4 h), komórki były zamykane poprzez stopienie szkła palnikiem wodorotlenowym nieco poniżej zaworu połączeniowego. Po zamknięciu sprawdzana była próżnia wewnątrz komórek, przez odwracanie komórki ostrożnie z pozycji pionowej do poziomej, kiedy to powinien być słyszalny charakterystyczny trzask (brak powietrza wewnątrz komórki powoduje znikomy opór i silne uderzanie rtęci w ścianki komórki), co oznacza, że próżnia jest wystarczająca. Po napełnieniu komórki (rys. 2) ważono, aby poznać dokładną ilość rtęci, mierzono również wysokość słupa rtęci, w celu obliczenia korekcji na ciśnienie hydrostatyczne, które w przypadku rtęci daje znaczącą poprawkę. Rtęć stosowana do napełniania komórek dostarczana była przez hiszpańską firmę. Była to rtęć o czystości 8N+ (99,999 999 %), potwierdzonej analizą chemiczną.

### Domieszkowanie komórek

Pierwiastki użyte do zanieczyszczenia zostały wybrane na podstawie wcześniejszych badań, danych o rodzaju najczęściej występujących zanieczyszczeń w rtęci [3], rozpuszczalności danych pierwiastków



Rys. 3. Ampułki z zanieczyszczoną rtęcią

foto. arch. GUM

w rtęci [4] oraz informacji od dostawcy rtęci. W tym eksperymencie wybrano domieszkowanie manganem (Mn) oraz kadmem (Cd). Ilość domieszki została obliczona przy użyciu prawa Raoula, które jest przydatnym narzędziem do uzyskania teoretycznej różnicy temperatury punktu potrójnego rtęci, w zależności od ilości zanieczyszczeń [1]. Metoda domieszkowania opracowana przez CEM polegała na wykonaniu małych ilości zanieczyszczonej rtęci i dodawanie obliczonej ilości do docelowych komórek. Przed domieszkowaniem małe ampułki (rys. 3) umieszczano w łaźni ultradźwiękowej w celu homogenizacji roztworu. Domieszkowanie było wykonywane w atmosferze argonu, w celu ochrony przed utlenianiem się pierwiastków.

## Pomiary

Pomiary przeprowadzono za pomocą precyzyjnego mostka rezystancyjnego MI 6015, dwóch termometrów rezystancyjnych SPRT 25  $\Omega$  (Hart Scientific 1210 i Tinsley 5187SA) oraz rezystora wzorcowego (Tinsley 5685A). Komórką wzorcową w tym przypadku była komórka od komercyjnego dostawcy Isotech. Komórki umieszczane były w termostacie cieczowym, wypełnionym alkoholem etylowym. Pomiary wykonywane były przy dwóch prądach pomiarowych (1 mA i 1,414 mA), aby skompensować samonagrzewanie się czujników. Po każdym cyklu dziennym sprawdzano stabilność czujników poprzez pomiar w punkcie potrójnym wody (0,01 °C). Pierwszym krokiem w charakteryzacji komórek było zarejestrowanie przebiegów po wolnym i szybkim krzepnięciu. Wykonano to ze względu na fakt, że zanieczyszczenia są bardziej rozpuszczalne w fazie ciekłej, więc przy wolnym krzepnięciu zanieczyszczenia przemieszczają się w kierunku studni pomiarowej, natomiast przy szybkim zamrażaniu tworzy się bardziej jednoli-

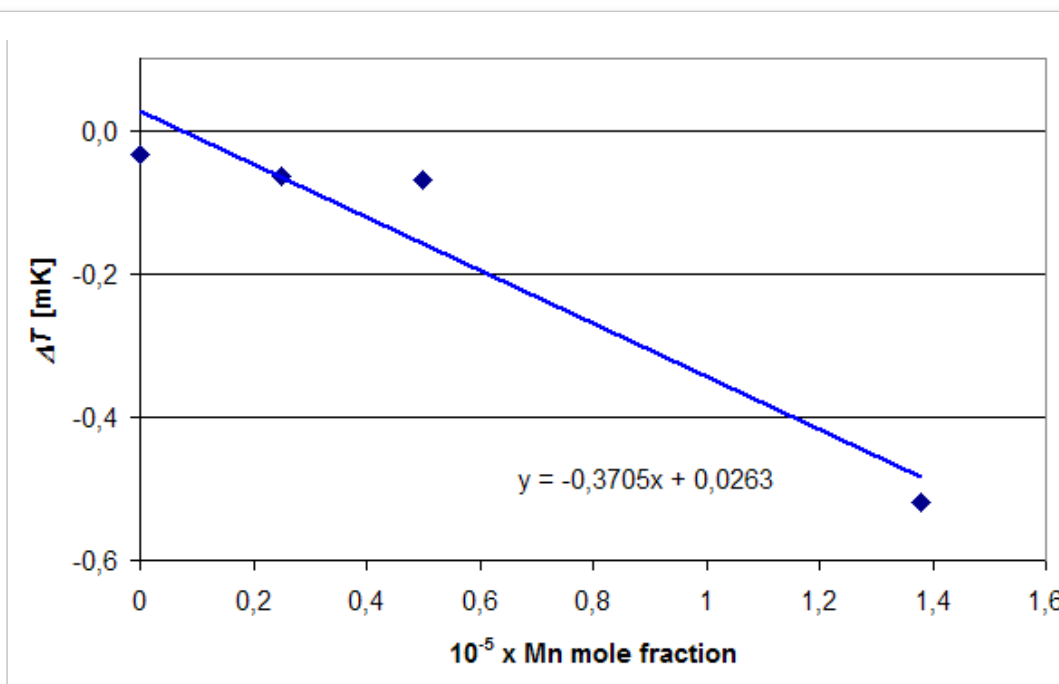
ty rozkład zanieczyszczeń w przestrzeni komórki [1]. Następnym krokiem było porównanie komórek z wzorcem. Komórki pozostawiane były na co najmniej 12 godzin w temperaturze około -45 °C, aby upewnić się, że rtęć jest całkowicie zamrożona. Po czym ustawiano temperaturę termostatu cieczowego powyżej punktu potrójnego, w celu rozpoczęcia topnienia rtęci. Po godzinie od stabilizacji temperatury rozpoczynano pomiary. Wykonano co najmniej po trzy przebiegi i porównania po każdym domieszkowaniu komórek. Niepewność standardowa przy porównaniu dwóch komórek wyniosła 48  $\mu$ K.

## Wyniki

Tabela 1 Podsumowanie domieszkowania manganem (Mn) oraz kadmem (Cd).

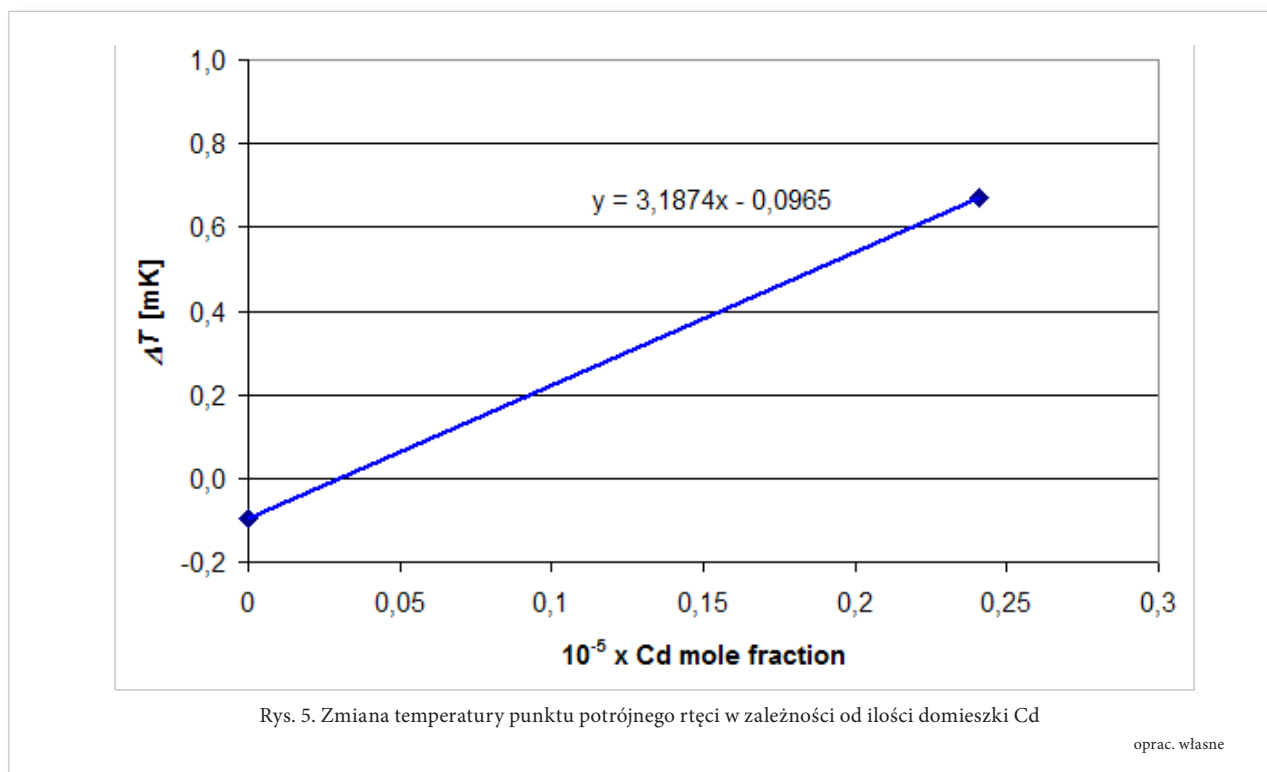
Rodzaj domieszki	Etap	Ułamek molowy ( $x_i$ )	$\Delta T_{\text{zmierzone}}$ [mK]	$\Delta T_{\text{wyliczone}}$ [mK]
Mn	0	0	-0,033	0
	1	$2,5 \cdot 10^{-6}$	-0,063	0,49
	2	$5,0 \cdot 10^{-6}^{(1)}$	-0,070	0,99
	3	$13,8 \cdot 10^{-6}^{(1)}$	-0,518	2,74
Cd	0	0	-0,096	0
	1	$2,41 \cdot 10^{-6}$	0,672	0,48

<sup>(1)</sup> Wartości z dwóch etapów zostały zsumowane.



Rys. 4. Zmiana temperatury punktu potrójnego rtęci w zależności od ilości domieszki Mn

oprac. własne



Rys. 5. Zmiana temperatury punktu potrójnego rtęci w zależności od ilości domieszki Cd

oprac. własne

## Wnioski

Wyniki z domieszkowania manganem (Mn) nie były satysfakcjonujące. Wyraźnie można zauważyć (rys. 4), że dwa pierwsze etapy zanieczyszczania rtęci manganem nie dały prawie żadnej zmiany temperatury, dopiero ostatni etap przyniósł efekty. Jednakże zmiana dała tylko oczekiwany kierunek spowodowany reakcją eutektyczną Hg-Mn, natomiast wielkość zmiany znacząco odbiegała od wartości wyliczonej. W przypadku kadmu (Cd) kierunek i wartość zmiany zgodziły się z teorią, a także pokryły się z wynikami prac przeprowadzonymi w CEM w 2010 r. Niezadowalające wyniki z pomiarów Mn mogły wynikać m.in. z braku homogeniczności w ampułce Hg-Mn, z czym wiąże się ryzyko pracy na bardzo małych stężeniach zanieczyszczeń lub możliwym utlenieniem się Mn.

## Literatura

- [1] Tabacaru C., Gómez E., del Campo D.: *Doping Experiments in Mercury Triple-Point Cells* Int J Thermophys (2011) 32:1563–1572.
- [2] Fellmuth B., Hill K. D., Bloembergen P., de Groot M., Hermier Y., Matveyev M., Pokhdum A., Ripple D., Steur P. P. M.: *Methodologies for the Estimation of Uncertainties and the Correction of Fixed-Point* 123 1572 Int J Thermophys (2011) 32:1563–1572 Temperatures Attributable to the Influence of Chemical Impurities, Working Document CCT/05-08 (BIPM, Sévres, France, 2005).
- [3] Ripple D., Pokhodun A., Steur P., Strouse G., Tamura O.: *Recommended List of Common Impurities for Metallic Fixed-point Materials of the ITS-90*.
- [4] Gumiński C.: *Contribution of Electrochemistry to the Knowledge on structure and Properties of Amalgams*.