



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

**VEDELIKU TIHEDUSE TUGIETALONI LOOMINE
HÜDROSTAATILISE KAALUMISE MEETODIGA
EESTI METROLOOGIA KESKASUTUSES AS
METROSERT**

**DEVELOPMENT OF LIQUID DENSITY MEASUREMENT
STANDARD BY HYDROSTATIC WEIGHING METHOD AT
NATIONAL METROLOGY INSTITUTE OF ESTONIA AS
METROSERT**

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Marten Jaanimets
/nimi/

Üliõpilaskood 192150 KAKM

Juhendaja:

/nimi, amet/

Tallinn 2021

(Tiitellehe pöördel)

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

"26" mai 2021.

Autor:

/ digitaalselt allkirjastatud /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

"26" mai 2021.

Juhendaja:

/ digitaalselt allkirjastatud /

Kaitsmisele lubatud

"26" mai 2021.

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ digitaalselt allkirjastatud /

Materjali -ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Marten Jaanimets, 192150 KAKM (nimi, üliõpilaskood)
Õppekava, peeriala: KAKM02/18 Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia (kood ja nimetus)

Juhendaja(d): Vanemlektor, Marina Kritševskaja, (amet, nimi, telefon)
Mõõtevaldkonna spetsialist-etalonihoidja, Kristjan Tammik, 5209495

Konsultant:(nimi, amet)
..... (ettevõtte, telefon, e-post)

Lõputöö teema: Vedeliku tiheduse tugietaloni loomine hüdrostaatilise kaalumise meetodiga Eesti Metroloogia Keskasutuses AS Metrosert

Development of liquid density measurement standard by hydrostatic weighing method at National Metrology Institute of Estonia AS Metrosert

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Tutvuda tiheduse mõõtmise teooriaga ning probleemidega
2. Pilootseadme ehitus ja magistritöö katselise osa läbiviimine
3. Tulemuste analüüs, magistritöö kirjutamine

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjanduse ülevaate koostamine	20.02.21
2.	Pilootseadme ehitus ja magistritöö katselise osa läbiviimine	30.03.21
3.	Magistritöö kirjutamine	20.05.21

Töö keel: **Lõputöö esitamise tähtaeg:** ".....".....201....a

Üliõpilane: ".....".....201....a
/allkiri/

Juhendaja: ".....".....201....a
/allkiri/

Konsultant: ".....".....201....a
/allkiri/

Programmijuht: ".....".....201....a
/allkiri/

SISUKORD

EESSÕNA	6
Lühendite ja tähiste loetelu	7
Definitsioonide loetelu	8
SISSEJUHATUS	10
1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE	12
1.1 Metroloogia tähtsus maailmas ja metroloogia asutuste moodustumise ajalugu	13
1.2 Etalon	16
1.2.1 Etalonaine	19
1.3 Tihedusetalonide ajalugu	21
1.4 Uue tihedusetaloni loomine maailmas	22
1.4.1 Räni kui uus tihedusetaloni materjal	22
1.5 Tiheduse mõõtmise olulisus ühiskonnas	24
1.6 Tihedusetaloni olulisus teaduses	25
1.7 Hüdrostaatiline kaalumine	26
1.7.1 Hüdrostaatilise kaalumise füüsikaline taust	26
1.7.2 Hüdrostaatilise kaalumise seadme ülesehitus	27
1.7.3 Vedeliku anum	29
1.7.4 Sukeldatav keha	29
1.7.5 Temperatuuri mõõtmine ja temperatuuri stabiilsus	29
1.7.6 Tõstemehhanism ja riputi	30
1.8 Sukeldatava keha kalibreerimine	31
TÖÖ EESMÄRK	32
2 SUKELDAVA KEHA METROLOOGILISTE PARAMEETRITE MÕÕTMINE JA SEADME EHITUS	33
2.1 Sukeldatava keha geomeetrilised parameetrid	34
2.2 Sukeldatava keha mass	38
3 VEDELIKU TIHEDUSE MÕÕTMINE	41
3.1 Klaaskera näilise massi mõõtmine vees hüdrostaatilise kaalumise meetodiga ..	41
3.2 Klaaskera näilise massi mõõtmine n-heptaanis hüdrostaatilise kaalumise meetodiga	44
3.3 Vedeliku tiheduse arvutamine	47
3.4 Vedeliku tiheduse mõõtmine tugietalonidega	49
3.5 Tiheduse mõõtetulemuste võrdlemine	50
4 MÕÕTEMÄÄRAMATUSE ARVUTUS JA ANALÜÜS	51

4.1 n-heptaani tiheduse mõõtmise määramatus	57
4.2 Tulemuste analüüs ja järeldus	59
KOKKUVÕTE	61
ABSTRACT	63
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	65
LISAD	66

EESSÕNA

Magistritöö teema aitasid valida Toomas Kübarsepp ja Kristjan Tammik, eesmärgiga leida piisavalt mahukas teema, et sobida magistritööks ning millest oleks kasu ettevõttele AS Metrosert. Sooviksin tänada AS Metroserti, et võimaldas uurimustöö jaoks vahendid ja laboriruumid. Kõik katsed teostati AS Metrosert laborites. Töö autor tänab Kristjan Tammikut, kes aitas läbi mõelda tegevuskava ning aitas konstrueerida katsete jaoks vajalikke vahendeid. Veel tänab töö autor Toomas Kübarseppa, kes nõustas oma metroloogiaalaste teadmistega, Allar Pärna, kes nõustas sukeldatava keha massi mõõtmist ja Meelis Möllerit, kes nõustas sukeldatava keha geomeetriliste mõõtmistega. Loomulikult tänab autor ka dr Marina Kritševskajat, kes andis asjakohast informatsiooni lõputöö vormistamise kohta ja abistas üldiselt.

Hüdrostaatiline kaalumine, tihedus, metroloogia, magistritöö.

Lühendite ja tähiste loetelu

BIPM – Rahvusvaheline Kaalude ja Mõõtude Büroo

CCM – Massi ja sellega seotud suuruste konsultatiivkomitee

CCQM – Ainehulga konsultatiivkomitee

CGPM – Kaalude ja Mõõtude Peakonverents

CIPM – Rahvusvaheline Kaalude ja Mõõtude Komitee

CSIRO – Rahvaste Ühenduse teadus- ja tööstusuuringute organisatsioon

EURAMET – Euroopa riiklike metroloogiainstituutide assotsiatsioon

IUPAC – Rahvusvaheline Puhta ja Rakenduskeemia Liit

JCGM – Metroloogiajuhendite Ühiskomitee

JCRB – Regionaalsete Metroloogiaorganisatsioonide ja BIPM-i Ühiskomitee

MRA – Vastastikuste tunnusepete programm (Mutual Recognition Arrangement)

NIST – USA Riiklik Etalonide ja Tehnoloogia instituut

NMI – riiklik metroloogiainstituut

OIML – Rahvusvaheline legaalmetroloogia organisatsioon

PTB – Saksamaa Föderaalne Metroloogiakeskus

RMO – Regionaalne metroloogia organisatsioon

SMOW – Standardne keskmine ookeanivesi

WEMC – Lääne-Euroopa Metroloogiaklubi

WGD – Tiheduse töögrupp

Definitsioonide loetelu

Etalon – „Etalon on materiaalmõõt, etalonaine või mõõtesüsteem, mida kasutatakse mõõtühiku või sama liiki suuruse mõne teise väärtuse määramiseks, realiseerimiseks, säilitamiseks või edastamiseks“ (Mõõteseadus, 2018)

Etalonaine – „ Etalonaine on kindlate omaduste suhtes piisavalt ühetaoline ja stabiilne aine, mis on tuvastatud sobivana kasutamiseks mõõtevahendi kalibreerimisel, mõõtemetodi hindamisel ning materjali või aine omadusele väärtuse omistamisel“ (Mõõteseadus, 2018)

Jälgitavus – „jälgitavus on mõõtetulemuse omadus, mis võimaldab seda seostada rahvusvahelise mõõtühikute süsteemi (SI) ühikuga dokumenteeritud katkematu kalibreerimisastendiku kaudu, kus iga kalibreerimine annab panuse mõõtemääramatusesse“ (Mõõteseadus, 2018)

Kalibreerimine – „kalibreerimine on menetlus, mille abil määratakse fikseeritud tingimustel kindlaks seos etaloni abil esitatud suuruse väärtuse ja mõõtemääramatuse ning vastava näidu ja mõõtemääramatuse vahel ning mille käigus saadud teavet kasutatakse näidust mõõtetulemuse saamiseks“ (Mõõteseadus, 2018)

Kalibreerimis- ja mõõtevõime – „Kalibreerimis- ja mõõtevõime on väikseim mõõtemääramatus, mille labor võib saavutada oma tegevusvaldkonna mingis lõigus, mõõtes suurusi või kalibreerides tavapäraselt ideaalilähedasi etalone või mõõtevahendeid.“ (Laaneots, 2012)

Kattetegur – „Numbriline tegur kasutusel kui kombineeritud standardmääramatuse korrutis, et saavutada teatud laiendmääramatus.“ (JCGM, 2008)

Laiendatud mõõtemääramatus – „Laiendmääramatust väljendatakse kui liitmääramatuse korrutisena arvust üks suurema teguriga. Tegurit nimetatakse katteteguriks ning selle väärtust sõltub mõõtefunktsiooniga määratletud väljundsuuruse tõenäosusjaotuse tüübist ja valitud kattetõenäosusest.“ (Laaneots, 2012)

Liitmääramatus – „Liitmääramatus $u(y)$ on mõõtemudeli sisendsuurustega $X_i (i = 1, 2 \dots N)$ seotud standardmääramatuse $u(x_i)$ liitmisel saadud standardmääramatus.“ (Laaneots, 2012)

Mõõtemääramatus – „Mõõtemääramatus on olemasoleva teabe põhjal mõõtesuurusele omistatud suuruse väärtuse hajuvust iseloomustav mittenegatiivne parameeter.“ (Mõõteseadus, 2018)

Mõõtetulemus – „Mõõtetulemus on mõõtmisel saadav suuruse väärtuste kogum, mis kogu muu saadaoleva asjakohase infoga omistatakse mõõtesuurusele.“ (Laaneots, 2012)

Mõõtesuurus – „Suurus, mida kavatsetakse mõõta.“ (Laaneots, 2012)

Sertifitseeritud etalonaine – „Etalonaine, mille omadus või omadused on määratud metrooloogiliselt valideeritud protsessiga. Etalonainega käib kaasas etalonaine sertifikaat, kus on kirjas omaduse spetsiifiline väärtus, sellega seotud mõõtemääramatus ja metrooloogilise jälgitavuse kinnitus.“ (ISO 17034, 2016)

Standardmääramatus – „Mõõtemääramatus esitatud kui standardhälve.“ (JCGM, 2008)

SISSEJUHATUS

Käesolevas töös kirjeldatakse põhiliselt metroloogia haru, tiheduse mõõtmine ja kõike sellega seonduvat. Printsibid, mille kaudu leitakse tiheduse absoluutne väärtus, kuidas leitakse tiheduse ühikule $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ jälgitavus SI põhiühikute kaudu. AS Metrosert kalibreerib Eestis erinevate ettevõtete tihedusmõõtureid, parema teenuse pakkumiseks on vaja väiksema mõõtemääramatusega tiheduse tugietaloni. Uue tiheduse tugietaloni rakendamine paremaks ka AS Metrosert tiheduse töökorraldust, nimelt tarnitakse praegu etalonaineid tihedusmõõturite kalibreerimiseks välismaalt mõõtemääramatusega $U(k = 2) 0,02 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Uus tiheduse tugietalon plaaniti luua metroloogia vallas arenenud riikide näitel nagu USA, Saksamaa ja Jaapan. Hüdrostaatilise kaalumise meetodil on võimalik mõõta vedeliku tihedust väga täpselt, mõõtemääramatusega $U(k = 2)$ umbes $0,002 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Antud magistritöös valmistati hüdrostaatilise kaalumise jaoks pilootseade, et analüüsida, mida on vaja, et teostada vedeliku tiheduse mõõtmisi väiksema mõõtemääramatusega kui $0,02 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Magistritöö esimeses peatükis kirjeldati töö metrooloogilist tausta, selgitati erinevaid metrooloogilisi mõisteid, põhjendati metroloogia valdkonna tähtsus maailmas nii sotsiaalselt kui teaduslikult. Samuti käsitleti lühidalt metroloogia ajalugu ning tiheduse mõõtmise ajalugu ning toodi välja tiheduse mõõtmise olulisus. Esimeses peatükis kirjeldati veel hüdrostaatilise kaalumise põhimõtet ning hüdrostaatilise kaalumise jaoks vaja minevat aparatuuri ning meetodikat mõjutavaid komponente.

Teises peatükis kirjeldati magistritöös kasutatud seadet ja selle komponente, sukeldatava keha geomeetrilist määramist koordinaatmõõtemasinaga (CMM) ning sukeldatava keha füüsikalise ja leppelise massi määramist. Koordinaatmõõtemasinaga määrati sfääri ruumala läbimõõtude mõõtmiste kaudu arvutuslikult. Sfääri leppeline mass määrati kasutades etalonvihte ja komparaatorit ning füüsikaline mass hüdrostaatilise kaalumise teel. Nii sfääri ruumala määramise meetodika kui ka sfääri leppelise ja füüsikalise massi määramise meetodika on välja toodud koos tulemustega, mis hõlmab endas mõõtetulemust kui ka sellega seonduvat mõõtemääramatust.

Kolmandas peatükis on välja toodud hüdrostaatilise kaalumise meetodika ning katsete tulemused destilleeritud veega, pöördosmoosi ja filtriga puhastatud veega ning n-heptaaniga. Hüdrostaatilise kaalumise meetodil leiti sukeldatava keha näiline mass ning selle kaudu arvutati mõõdetud vedeliku tihedus, teades sukeldatava keha füüsikalist

massi ning ruumala. Meetodi kontrollimiseks mõõdeti eelpool mainitud vedelikke kasutusel oleva tiheduse tugietaloniga, et võrrelda saadud tulemusi.

Neljandas peatükis arutati hüdrostaatilise kaalumise mõõtemääramatuse komponendid, liitmääramatus ja laiendmääramatus destilleeritud vee katsele ning ühele n-heptaani katsele. Suurimateks määramatuse komponentideks olid sfääri ruumala määramisest tingitud komponent ning hüdrostaatilise kaalumise korduvuse komponent. Peatükis on välja toodud kogu magistritöö tulemuste analüüs ning järeldused meetodika parendamiseks.

1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

Sõna metroloogia on pärit kaugest minevikust ja kreeka keeles tähendab mõõduõpetust (*metron* – mõõt + *logos* – mõiste). Metroloogia tänapäeva tähenduses on teadus mõõtmistest ja selle rakendusest. Metroloogia hõlmab mõõtmise kõiki aspekte, teoreetilisi ja praktilisi, sõltumata rakendusvaldkonnast. Selles tulenevalt on metroloogia levinud kõikidesse teadusharudesse ja on nende suhtes muutunud ühtseks teaduseks. (Laaneots, 2012)

Üks osa metroloogiast – mõõtetehnika ehk teadus mõõtmise rakendusest hõlmab põhiliselt metroloogia praktilisi aspekte. Meetodeid, mõõtevahendeid ja mooduseid mõõtetulemuse jälgitavuse ja vajaliku täpsuse saavutamiseks, seega mõõtetehnika on sisuliselt metroloogia selline suunitlus, mis seisneb metroloogia teoreetiliste aluste praktilises rakenduses. (Laaneots, 2012)

Metroloogia põhivaldkonnad on järgmised:

- Suurused, mõõtühikud ja nende süsteemid
 - Mõõtmise üldteooria
 - Mõõteprintsüübid ja -meetodid
 - Mõõtetulemuse määramatuse hindamise meetodid
 - Mõõtevahendid
 - Mõõtmise jälgitavuse tagamise alused
 - Etalonid ja sertifitseeritud etalonained
 - Mõõtevahendite (sealhulgas etalonide ja etalonainete kalibreerimismeetodid)
- (Laaneots, 2012)

Käesolevas töös pööratakse tähelepanu tiheduse mõõtmisele – meetodikaid, mille kaudu on võimalik leida tiheduse absoluutset väärtust. Kuna töö eesmärgiks on tihedusetaloni loomine, siis kirjeldatakse töös üksikasjalikult just täppismõõtmisi, millele tulevikus hakkab tuginema teiste mõõtevahendite kalibreerimine. Sellest, mis on metrooloogilised alused, metroloogia ajalugu, kuidas mõõdeti tihedust lähiajaloo, miks tiheduse mõõtmine on oluline ning millistele füüsikalistele seadustele see tugineb kirjeldatakse järgnevatel peatükkidel.

1.1 Metroloogia tähtsus maailmas ja metroloogia asutuste moodustumise ajalugu

Metroloogia – mõõteteadus ja mõõduduse korraldus on osad hädavajalikust infrastruktuurist, mis kaasaegses maailmas on suuresti varjatud. Metroloogia on vajalik kõrgtehnoloogilistes tööstuses, tervishoiu ja ohutuse valdkonnas, keskkonnakaitstes, ülemaailmsetes kliimauuringutes ja on teaduslikuks aluseks nendes kõigis valdkondades. Väga täpsed mõõtmised ei ole enam ainult füüsikaliste ja inseneriteaduste vallas, vaid paljud keemia valdkonnad, molekulaarne bioloogia ja meditsiin nüüd sõltuvad täpsete kvantitatiivsete mõõtmiste teostamise oskustest.

Rahvusvahelises kaubanduses on kõik tooted reguleeritud, mis nõuavad täpset metroloogiat nende rakendamiseks.

(Quinn, 2017)

Viimasel kahel aastakümnel on tehtud suured jõupingutused, et edendada meditsiinilise diagnostika täpsust ja usaldusväärsust. Parenemise tagajärjel ei saa kasu ainult inimese tervis, vaid vähendab ka ebavajalikke kulutusi, vähendades mitmekordsete katsete vajadust. Toodete ohutuse ja usaldusväärsuse nõudlus on suurenenud, mis viis rohkem reguleeritud struktuurile maailma majanduses. Näiteks regulatsioonid mis juhivad kaubandust põllumajanduslikes toodetes, mis võivad sisaldada imeväikestes kogustes pestitsiide või muid potentsiaalselt kahjulikke aineid. (Quinn, 2017)

Hästi toimiv metroloogia taristu parendab tööstuslikult toodetud toodete kvaliteeti ja efektiivsust. Selle kohta on mitmeid näiteid – kaasaegsed mootoriga transpordivahendid, mille usaldusväärsus ja kütuse kasutamise efektiivsus viis selleni, et reisilennukid on suutelised lendama pool teed ümber maakera ilma maandumata. Tooted ja teenused, mis töötavad ainult väga täpsete mõõtmiste pärast on muutunud harjumuspäraseks, satelliitide navigatsioon on neist kõige tähelepanuväärsem. GPS töötab ainult seetõttu, et aatomkellad satelliitides on stabiilsed ja neid saab kohandada rohkem levinud ajagraafikutega nanosekundilise täpsusega ning satelliitide positsiooni kosmoses on võimalik määrata meetrise täpsusega. Usaldusväärsed pikaajalised monitooringud ja ennustused maailma kliima kriitliste parameetrite kohta vajavad täpseid mõõtmisi, mis on seotud etalonidega, mis on omakorda stabiilsed pikaajaliselt. (Quinn, 2017)

Võimekus seda kõike teha toetub maailma riiklikele metroloogiainstituutidele, mis säilitavad, edendavad ja levitavad rahvusvahelist mõõteühikute süsteemi (SI), mis on kaasaegne versioon meetrisüsteemist, mis loodi Prantsusmaal Prantsuse Revolutsiooni

ajal. Riiklikud Metroloogia Instituudid teevad seda koos abiteenusena tänu olulisele rahvusvahelisele leppele – Meetri konventsioon. Meetri konventsioon loodi 1875. aastal spetsiifiliselt põhjusel – tagada meetri süsteemi rahvusvaheline ühtlustamine ja täiuslikkus. Konventsioon lõi esimese rahvusvahelise teadusliku instituudi BIPM (*Bureau International des Poids et Mesures*), et säilitada ja levitada pikkuseühikut ning massiühikut, põhinedes rahvusvahelistele etalonidele, mis võeti omaks 1889. aastal. BIPM-i hakkas juhtima CIPM (Comité International des Poids et Mesures), CIPM määrati omakorda CGPM (Conférence Générale des Poids et Mesures) võimu alla. (Quinn, 2017)

Saksamaa Föderaalse Metroloogiakeskuse moodustumisega Saksamaal 1887. aastal, Briti Riikliku Füüsikainstituudi moodustumisega Inglismaal 1900. aastal ja Riikliku Etalonibüroo (NBS) moodustumisega USAs 1901. aastal, maailma suurimad industrialiseeritud riigid näitasid eeskuju ülemaailmse metroloogia instituutide võrgu loomisel. Meetrikonventsiooni rolli laiendati teise konventsiooniga 1921. aastal, mis sisaldas BIPM tegevuste laiendamist ja laiemaid vastutusi CIPM-ile (Quinn, 2017). Pärast Teist Maailmasõda, arengud teaduses muutsid maailma ning metroloogia ei olnud erandiks.

Maailma erinevates regioonides hakkasid riiklikud metroloogia instituudid (NMI-d) ametlikult rohkem koostööd tegema, Aasias ja Okeania piirkonnas 1997. aastal ja Ameerika maailmajaos pisut hiljem loodi Regionaalsed Metroloogia Organisatsioonid (RMO-d). Euroopas 1973. aastal mitteametlik koostöö oli juba alanud, tuntud kui Lääne Euroopa Metroloogia Klubi (WEMC), mis muutus EUROMET-iks 1987. aastal ja 2007. aastal formaliseeriti ning moodustus EURAMET. (Quinn, 2017)

20. sajandi lõpu poole sai selgeks, et midagi enam peale Meetri Konventsiooni on vaja ametlikult rahvusvahelises metrooloogias. Akrediteerimiste nõudluse suurenemine ja kõrgtehnoloogiliste toodete tootmine firmade poolt, mis tegutsesid erinevates maailma regioonides tekitas vajaduse millegi spetsiifilisema järele.

1999. aastal Meetri Konventsiooni nõusolekuga CIPM asutas vastastikkuse tunnusleppe (Mutual recognition agreement, MRA), mida tuntakse kui CIPM MRA. Tänapäevaks on alla kirjutanud 41 riikliku metroloogiainstituudi juhti, 57 riiki peab kinni Konventsioonist, 41 CIPM-iga seotud riiki ja 4 rahvusvahelist organisatsiooni. CIPM MRA eesmärk on kvantitatiivselt ja avatult realiseerida Meetri Konventsiooni esimest eesmärki – tagada rahvusvaheline meetri süsteemi ühtlustamine (nüüd SI). CIPM MRA operatsiooni keskmes on Regionaalse Metroloogia Ühendkomitee ja BIPM, teatakse kui JCRB.

Sellisel viisil on RMO-d ametlikult toodud kokku Meetri Konventsiooni tööga. CIPM MRA on nüüdseks maailma metroloogia nurgakivi, kus EURAMET mängib suurt rolli.

(Quinn, 2017)

„Meetrikonventsioon, mis on koostatud 20. mail 1875 Pariisis ning mida on muudetud aastatel 1907 ja 1921, jõustus Eesti Vabariigi suhtes 19. jaanuaril 2021.“

(Teadaanne, 2021)

1.2 Etalon

Mõõtevahend, millega realiseeritakse vastava suuruse määratlus nii, et selle suuruse väärtus ja suuruse väärtusega seotud mõõtemääramatus on teada, nimetatakse etaloniks. Etaloni kasutatakse sageli suuruse tugiväärtuse realiseeringuna.

Etaloni definitsioonis esitatud suuruse määratluse võib realiseerida kasutades materiaalmõõtu, etalonainet või mõõtesüsteemi. Näiteks: etalon võib olla 1 kg massietalon standardmääramatusega $5 \mu\text{g}$ ja $1 \text{ k}\Omega$ etalontakisti standardmääramatusega $10 \mu\Omega$, sel juhul mõlemad on realiseeritud materiaalmõõdu kujul. Inimseerumi komplekt kortisooli võrdluslahuseid, milles on iga lahuse jaoks antud kortisooli ainehulga kontsentratsiooni sertifitseeritud väärtus ja standardmääramatus on tegemist realiseerimisega etalonaine kujul. Mõõtesüsteemi kaudu etaloni realiseerimise näiteks on tseesiumsagedusetalon koos vastava standardmääramatusega.

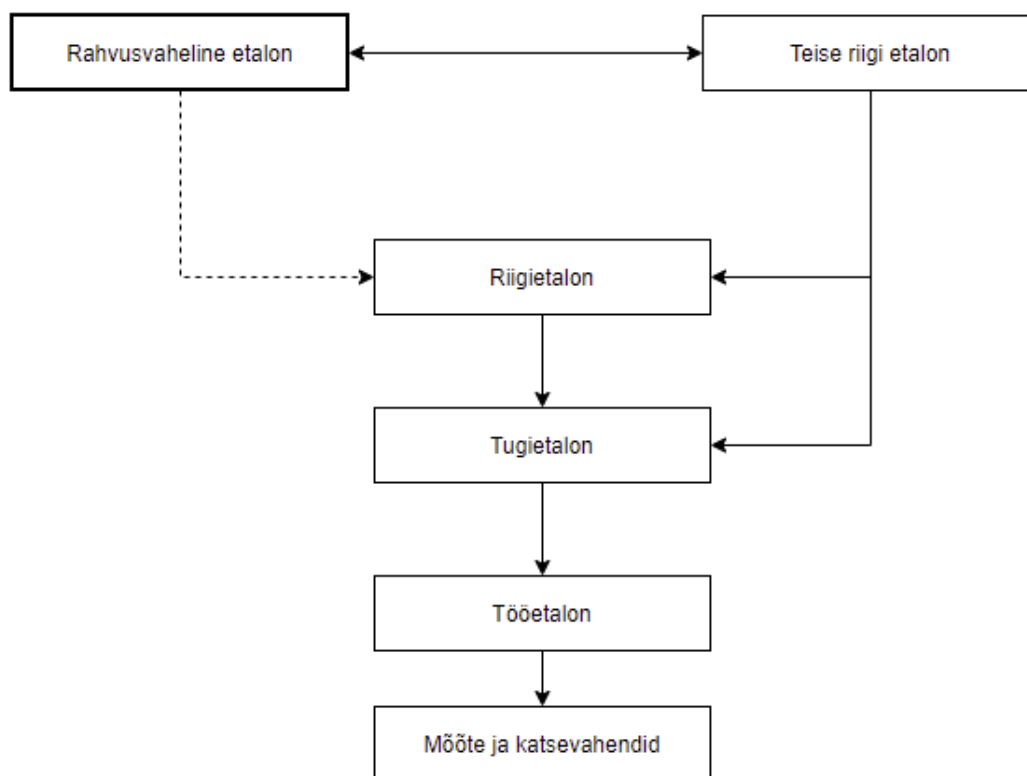
Etalonide puhul rakendatakse terminit „realiseerimine“ väga laias tähenduses. On kolm erinevat realiseerimise ehk esitamise protseduuri. Esimene protseduur on realiseerimine otseses tähenduses, *sensu stricto*, milleks on mõõtühiku füüsikaline realiseerimine selle määratluse kaudu. Teine protseduur, mida nimetatakse reprodutseerimiseks ehk taasesitamiseks, on reprodutseeritava etaloni konstrueerimine, kus mõõtühiku realiseerimine põhineb füüsikalisel nähtusel. Näiteks pikkuse ühiku puhul meetri etalon, mille puhul kasutatakse stabiliseeritud sagedusega lasereid, pinge puhul Josephsoni efekti kasutamine voldi etalonina või takistuse puhul Halli kvantefekti kasutamine oomi etaloni korral. Kolmas realiseerimise protseduur on materiaalmõõdu rakendamine etalonina, näiteks 1 kg sekundaarse massietaloni kasutamise puhul. (Laaneots, 2012)

Etalonid on tihti kasutusel suuruse tugiväärtusena teistele sama liiki suurustele mõõdiste ja seotud mõõtemääramatuste omistamisel, mis põhineb eeldusel, et neil on metrooloogiline jälgitavus, mis on saavutatud kalibreerimisel teiste etalonide, mõõtevahendite või mõõtesüsteemidega. Kusjuures etaloniga seotud standardmääramatus on alati üks komponentidest kalibreerimisel saadud mõõtetulemuse liitmääramatusest. Üldjuhul on etaloniga seotud standardmääramatuse komponent teiste komponentidega võrreldes väike.

Rahvusvaheline etalon on kõige paremate metrooloogiliste omadustega, mida tunnustavad rahvusvahelise lepingu allkirjastajad ning mis on mõeldud ülemaailmseks kasutamiseks. Rahvusvahelised etalonid on tavaliselt primaaretaloni tasemel. Näiteks Viini standardne keskmine ookeanivesi (VSMOW2), mida jaotab Rahvusvaheline

Aatomienergia Agentuur (IAEA) stabiilsete isotoobiliste ainehulgasuhete diferentsiaal mõõtmiseks. Rahvusvahelise etaloni mõistet on valesti kasutatud paljudes trükiväljaannetes, kaasa arvatud osad rahvusvahelised standardid, kus sellise etaloni all mõeldakse tegelikult mõne vaadeldavast riigist erineva riigi riigietaloni. Täna CIPM-is käivitatud vastastikuste tunnustusleppel MRA võib sellegipoolest väita, et lepetes nimetatud riigietalone saab vaadelda rahvusvahelistena.

Sõltuvalt vajadusest ning majanduslikest võimalustest koostab riik vastava metroloogiaasutuse kaudu kõnesolevate suuruste kohta jälgitavusahela. Riigietaloni ja rahvusvahelise etaloni vaheline seos peab kindlasti peegelduma jälgitavusahelas. Jälgitavusahela põhimõtteline skeem ühe keskmise majandusliku arengutaseme riigi puhul on näidatud joonisel 1.



Joonis 1. Jälgitavusahela põhimõtteline skeem. Jälgitavuse edasikannet kõrgema tasemega etalonidelt tavamõõtevahendini näitavad skeemil nooled. (Laaneots, 2012)

Riigisiselt jaotatakse etalonid riigi, tugi- ja tööetalonideks. Riigietalon on etalon, mida pädev asutus tunnustab riigis või majanduses toimiva alusena ning kasutatakse vaadeldud liiki suuruse väärtuse omistamiseks teistele etalonidele. Kusjuures sõltub riigietaloni tase riigi tehnilistest nõudmistest, mis tulenevad teaduse ja tööstuse

vajadusest ja majanduslikest võimalustest. Riigietaloni peamine omadus on, et ta on halduslikult tunnustatud. Metrooloogilise taseme poolest võib riigietalon olla kas primaaretalon, sekundaaretalon või veelgi madalama tasemega etalon. Primaaretalon on etalon, mis on kasutusele võetud primaarse tugiprotseduuri alusel või on loodud lepinguliselt valitud artefaktina. Sekundaaretalon on etalon, mis on kalibreerimise teel kehtestatud sama liiki suuruse primaaretaloni suhtes.

Primaaretaloni definitsiooni on võimalik rakendada nii põhi- kui tuletatud suuruste korral. Etaloni loomisel püütakse lähtuda füüsikalistest nähtustest, mis on suurepärase täpsusega korratavad. Etalonil peab olema võimalikult väike hajuvus.

Riigietaloni hoidmine primaaretaloni tasemel osutab riigi teaduslikule, tehnilisele ja majanduslikule potentsiaalile, kuna ühiku realiseerimiseks või suuruse määratluseks on vaja kindlat seadmestikku. Eesti Vabariigile näib võimetekohane omada riigietaloni ainult mõne põhiühiku osas ning sedagi pigem sekundaaretaloni tasemel. Hetkel on Eestis tunnustatud massi, pikkuse, temperatuuri, elektrilise takistuse ja elektrilise pinge etalonid, mis on kõik sekundaaretalonid.

Selleks, et tagada katkematu jälgitavusahel, tuleb etalone perioodiliselt omavahel võrrelda. Kindlate intervallidega tuleb võrrelda tööetalone tugietalonidega, tugietalone riigietalonidega ning riigietalone teiste riikide etalonidega või rahvusvahelise etaloniga. Mõnikord kasutatakse selliste tegevuste puhul ka vahelülisid. Vahelülina rakendatud seadet kutsutakse ka ülekandeseadmeks, mida vahel kasutatakse kui etalone.

Etalonid on üldjuhul statsionaarsed, kuid kohati on vaja etalone liigutada. Etaloni, mida on võimalik liigutada nimetatakse mobiiletaloniks. Üldiselt liigutatakse rohkem tugi- või tööetalone. Mobiiletaloniks on näiteks kaaluvihk, mida rakendatakse kaalu kalibreerimisel selle asukohas ja autonoomse toiteallikaga, kaasaskantav tseesium-sagedusetalon. (Laaneots, 2012)

Antud magistritöö käigus arendatakse tiheduse tugietaloni, mis realiseeritakse reprodutseerimise kaudu massi ning pikkuse sekundaaretalonide abil. Mõõtesüsteemi abil vedelikule tiheduse määramisel realiseerub veel üks mobiilse etaloni näitest, mida õigesti pakendades saab kasutada mujal, et teostada tööetalonide kalibreerimist. Pakendamisel tuleb lisada juurde liitmääramatusele lisaks veel üks komponent.

1.2.1 Etalonaine

Ainet, mis on stabiilne ja teatud omaduste suhtes piisavalt homogeenne, saab kasutada etalonainena. Etalonaine tuvastatud omadused peavad olema sobivad, et etalonainet saaks kasutada mõõtmisel või nimitunnuse hindamisel. Etalonaineid jaotatakse üldjuhul koostise järgi nelja gruppi – lahused, puhtad ained, kunstlikud segud ja maatriksetalonained.

Kalibreerimislahuste valmistamiseks kasutatakse kõige rohkem puhtaid aineid või lahustena saadavaid etalonaineid. Kindlaksmääratud sobivate omadustega vedelikule lisatakse kindel kogus puhast ainet või kindla kontsentratsiooniga lahust.

Etalonainete komponentidele määratletud väärtustega (või ilma määratletud väärtustega) on võimalik kasutada mõõtmise korduvustäpsuse kontrollimiseks, kuid mõõteõigsuse kontrollimiseks või kalibreerimiseks on sobilikud ainult etalonained, millele on määratletud neid karakteriseerivad suuruste või analüütide väärtused. Etalonained, mis kehtestavad suurusi on näiteks kindla puhtusega destilleeritud vesi, teatud dioksiinisisaldusega kalakude, millel on vastav kindel osamassi väärtus kasutatakse kalibraatorina. Korduvustäpsuvuse kontrollmaterjalina kasutatakse inimseerumit, millele on omistatud loomupärane ainehulga kontsentratsiooni väärtus.

Mõne eriseadme puhul kuulub etalonaine selle juurde lahutamatu osana. Näitena võib tuua mikroskoobi slaidi, mille külge on fikseeritud ühtlase läbimõõduga kuulikesed või kindlaks tehtud optilise tihedusega klaas läbilaskvusfiltri hoidjas.

Usaldusväärseim etalonaine on sertifitseeritud, mis tähendab, et on pädeva asutuse poolt väljastatud koos dokumentatsiooniga. Selline aine annab ühe või mitme kindla omaduse suuruse väärtused koos määramatusega ja jälgitavusega. Sertifitseeritud maatriksetalonained on ühed olulisemad mõõtetulemuse jälgitavuse tagamise vahendid keemilisel analüüsil.

Dokumentatsioon, mis määratleb sertifitseeritud etalonainet nimetatakse sertifikaadiks või tunnistuseks, mis kinnitab etalonaine omadust või omadusi karakteriseerivat suuruse väärtust ning on kinnitatud protseduuriga, mis loob seose täpselt realiseeritud tugiväärtuse ja suuruse väärtuse vahel. Täpselt realiseeritud tugiväärtus on kas omadust iseloomustav suurus või täpselt realiseeritud nimitunnus. Kõigi esitatud väärtustega kaasneb täpsustatud usaldatavustasemega määramatus. Inimseerum, mida kasutatakse kalibraatorina või mõõteõigsuse kontrollmaterjalina, antakse

kolesterooli massikontsentratsioonile väärtus ning sellega seonduv mõõtemääramatus esitatakse etalonainega kaasnevas sertifikaadis.

Etalonainet, mis on sertifitseeritud, valmistatakse tavaliselt portsjonite kaupa ning kõiki omadusi iseloomustavaid suuruste väärtusi määramatuse ulatuses saadakse terve väljavõtukogumi proovide mõõtmise tulemusena.

(Laaneots, 2012)

1.3 Tihedusetalonide ajalugu

Vesi on tavakohane ja laialt levinud etalonainena et mõõta füüsilisi suurusi nagu tihedus, ruumala, sisemist ruumala ja kontsentratsiooni. Vett kasutatakse etalonina veel teiste füüsikaliste suuruste nagu soojusmahutavus ja pindpinevus, kuid vee tihedus on mõjutatud tema isotoopilisest keemilisest koostisest ja vette lahustunud gaaside hulgast. (Fujii, 2008)

Vesi on etalonaine, mida kasutati esimesena ja on laialt kasutatud, et arvutada teiste materjalide tihedust ja ruumala. Vee tiheduse absoluutne mõõtmine tehti esmakordselt Rahvusvahelise Kaalude ja Mõõtmise Büroo (inglisekeelne nimetus, BIPM) poolt aastatel 1890 kuni 1910. Pärast neid mõõtmisi avastati isotoobid, mistõttu mõõtemääramatus, mis on tingitud vee isotoopilisest olemusest oli vaja edasi uurida. Mitu rahvusvahelist organisatsiooni nagu Rahvusvaheline Puhta ja Rakenduskeemia Liit (inglisekeelne nimetus, IUPAC) esitasid soovitusel uuesti mõõta vee absoluutse tiheduse, teades isotoopilist kompositsiooni suhtelise standardmääramatusega vähem kui $1 \cdot 10^{-6}$ tiheduses. Vastusena 1990ndatel *Australian Commonwealth and Industrial Research Organisation* (CSIRO) ja *National Metrology Institute of Japan* (NMIJ) iseseisvalt mõõtsid absoluutset keemiliselt puhta vee tihedust, mille isotoopiline kompositsioon oli ekvivalentne *standardse keskmise ookeaniveega* (SMOW).

Mõõtmiste tulemusena oli suhteliste tiheduste erinevus $2,1 \cdot 10^{-6}$, mis on suurem kui kahe väärtuse mõõtemääramatus. Kahe mõõtmise andmeid analüüsi Working Group on Density (WGD), Comité Consultatif pour la Masse et les Grandeurs Apparentées (CCM) ja CIPM poolt. Tulemuseks pakuti soovituslikuks vee tiheduseks, mille isotoopiline kompositsioon on ekvivalentne SMOW-iga määratud temperatuuride piirkonnas 0 kuni 40 °C, absoluutse väärtusena 999,9749(8) kg·m⁻³ temperatuuril 4 °C ja rõhul 101,325 kPa. Viimane number sulgudes näitab laiendmääramatust ($k = 2$). Seda väärtust kasutatakse laialdaselt kui rahvusvaheliselt soovitatud väärtust. Sellegi poolest vee tihedus muutub temasse lahustuvate gaaside tõttu ning sõltub ka isotoopilisest kompositsioonist, mistõttu mitu korrektsiooni on vajalikud, et määrata teatud veeproovi tihedust. (Fujii, 2008)

1.4 Uue tihedusetaloni loomine maailmas

Kuna räni üksikkristallide tihedus on äärmiselt stabiilne, USA Riiklik Etalonide ja Tehnoloogia instituut (*National Institute of Standards and Technology*, NIST) kaalus selle kasutamist kui tahket tihedusetaloni esimest korda 1970ndatel. Kui CSIRO arendas 1 kg räni üksikkristallilise kera poleerimise tehnoloogia 1987. a, sai võimalikuks otsene tiheduse mõõtmine massi ja dimensiooniliste mõõtmiste kaudu, mis avas uue võimaluse, kuidas oluliselt vähendada tiheduse mõõtmise määramatust. Tavapärastel, räni üksikkristalli tihedus arvutati üleslükkejõu mõõtmisel kaudu vedelikus, kasutades ruumala etaloni, mida realiseeriti teraskerade abil, mille ruumalad olid määratud dimensiooniliste mõõtmiste kaudu. Poleerides räni üksikkristalli kera kujuliseks, absoluutset tihedusust sai määrata otse, ilma üleslükkejõu mõõtmiseta. Selleks, et kasutada räni üksikkristall kera Avogadro konstandi määramiseks, mitte ainult tihedusetaloniks, CSIRO arendas uue tootmisprotsessi kasutades mehhaanilise-keemilist poleerimist ja mehaanilist poleerimist lõppfaasis, et vähendada kristalli pinnaaluseid kahjustusi. Kera pinna ristiõike vaatlemisel läbiviikguse elektronmikroskoobiga kinnitati, et kristalli struktuur säilitati kuni see muutus pinna oksiidikihtideks. Kasutades sellist poleerimistehnoloogiat, oli nüüd võimalik saada kera diameetriga umbes 94 mm, mass umbes 1 kg, sfäärilisus (maksimaalse erinevusega diameetri keskmisest) 50 nm ja pinnakaredus 0,1 nm. AIST (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) märkas räni tahkisetaloni suurepäraseid omadusi kui poleerimistehnoloogia esmalt arendati CSIROs ja hakkas töötama välja uut tihedusetaloni süsteemi, mis asendaks vett. (Fujii, 2008)

1.4.1 Ráni kui uus tihedusetaloni materjal

Ráni on fundamentaalne materjal pooljuhtide tööstuses. Kõrge puhtusastmega, ilma lineaarsete defektideta, suuri üksikkristalle saadakse kergesti. Kuna räni esineb kolme isotoobina, ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si , siis räni individuaalsete kristallide tihedus võib erineda umbes $1 \cdot 10^{-5}$ variatsioonide tõttu naturaalselt isotoopiliste kompositsioonide tõttu ning massi fraktsiooni efekti tõttu kristalli kasvades. Ráni üksikkristallide keskmine tiheduse väärtus on umbes $2329 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ temperatuuril $20,000 \text{ }^\circ\text{C}$ ja rõhul $101,325 \text{ kPa}$. Ráni üksikkristalli silmapaistvad omadused tihedusetalonina on järgnevad:

- 1) Ránil on peaaegu täiuslik kristalne struktuur, mistõttu räni tihedus on ekstreemselt stabiilne.
- 2) Vesi ja elavhõbe on vedelikud, kuid räni üksikkristallid on tahked, seetõttu on räni üksikkristallide keemilise puhtuse stabiilsus palju kõrgem ning võimalus, et

tekivad muutused isotoopilises kompositsioonis on palju väiksem, kui kasutada etaloni, mis on moodustatud ränist.

- 3) Kuigi pind on kaetud oksiidi kihtidega, oksiidi kihtide tihedus on sarnane räni üksikkristalliga, seega tekkivad tiheduse muutused oksüdatsiooni tõttu on ekstreemselt väikesed.

Omadus (2) on eriti suur motivaator, miks kasutada räni uue tihedusetaloni ainenä vee asemel. Tahke räni etalon on mitte ainult erakordselt täpne, vaid omab suurepäraseid kasutusvõimalusi võrreldes vedelik tihedusetalonidega, räni etaloni hooldamise, haldamise ja kalibreerimise läbi viimise osas. (Fujii, 2008)

1.5 Tiheduse mõõtmise olulisus ühiskonnas

Vedeliku tihedus on oluline parameeter mitmes tööstuslikus protsessis. Need hõlmavad keemiliste protsesside kontrolli, kütuste arvestite kontrolli ja teiste levinud kemikaalide arvestite kontrolli. Tihti võetakse protsessi voost proove pidevalt ning mõõdetakse tööstusliku tihedusmõõturiga, et reaajas määrata tihedust. Sellised tihedusmõõturid ei ole absoluutsed, neid peab regulaarselt kalibreerima vedelikega, mille tihedus on täpselt teada. (McLinden, Splett, 2008)

Nafta-, alkoholi-, pruulimise- ja toidutööstustes vedeliku tihedust mõõdetakse tootmisprotsessi käigus kvaliteedi kontrolliks. Eriti on alkoholi kontsentratsiooni täpne mõõtmine vajalik alkoholsete jookide kvaliteedi kontrolliks, koostisosa märgistamiseks ja alkoholi maksude õiglaseks hindamiseks. Mõõteseaduses on määratud spetsiifilised mõõtevahendid teatud majanduslike tegevuste ja teenuse jaoks. Struktuuri loomiseks ja mõõtevahendite spetsifitseerimiseks mõeldi välja tüübikinnitamine. Vedeliku tiheduse mõõtmisel on tagatud etalonid tiheduse, erikaalu ja alkoholomeetrite jaoks. Alkoholomeeter on tiheduse mõõtevahend, mille skaala on gradueeritud kasutades alkoholi tabelit, mis esitab seost alkoholi kontsentratsiooni ja tiheduse vahel. Alkoholomeetrid kalibreeriti ja gradueeriti kasutades vee tihedust, kuna alkoholomeeter oma struktuuri poolest on kergesti mõjutatav mõõdetava vedeliku pindpindevusest. Sellest tulenevalt suhteline standard mõõtemääramatus on 0,01 %, mistõttu alkoholi kontsentratsiooni suhteline standardmääramatus on 0,1 %. Kuigi selline meetod on odav, alkoholomeetri skaalat peab lugema visuaalselt operaatori poolt ei saa seda meetodit kergesti automatiseerida. (Fujii, 2008)

Teisest küljest, vajadus täpsema tiheduse mõõtmise järgi suurenes pruulimistööstustes, et edendada kvaliteedi kontrolli ja alustada protsessi automatiseerimist. Tööstuslik nõudlus oli, et määrata alkoholi tihedust mõõtemääramatusega 0,05 %, seega oli vaja välja mõelda meetod, mille uue tiheduse etalon on jälgitav riigietalonini mõõtemääramatusega 0,005 %. (Fujii, 2008)

Vibreeriva toruga tihedusmõõtur on tiheduse mõõtevahend väga väikse jaotise väärtusega, stabiilsemad mõõtevahendid on võimelised mõõtma tihedust korratavusega 10^{-6} kuni 10^{-7} . Kuigi vibreeriva toruga tihedusmõõturid olid juba eksperimentaalselt kasutuses, tekkis vajadus kalibreerida seos tiheduse ja vibratsiooni sageduse vahel kasutades vedeliku tiheduse etaloni. Tekkis nõudlus selliste vedelik tiheduse etalonide järgi, mille mõõtemääramatus on umbes 0,001 %. (Fujii, 2008)

1.6 Tihedusetaloni olulisus teaduses

Valguse kiirus vaakumis c , Planck'i konstant h , elementaarne laeng e ja Avogadro konstant N_A on fundamentaalsed füüsikalised konstandid, mille abil kirjeldatakse loodust. Kui need fundamentaalsed füüsikalised konstandid on määratud vastavuses SI definitsioonidega, teised fundamentaalsed füüsikalised konstandid saab tuletada nendest. Kuna fundamentaalsete füüsikaliste konstantide väärtused on põhiliselt olulised teaduses ja tehnoloogias, moodustati *Task Group on Fundamental Constants*, et kokku võtta fundamentaalsete füüsikaliste konstantide soovituslikud väärtused läbi protsessi kohandamise, nii et range seos nende vahel oleks järjekindel. (Fujii, 2008)

Räni üksikkristallide tiheduse mõõtmise tehnoloogia väikese määramatusega siiani mängib olulist rolli Avogadro konstandi määramisel röntgenkiirguse kristalltiheduse (XRCD) meetodil. XRD meetodiga, Avogadro konstant N_A on tuletatud järgmiselt:

$N_A = (8M \rho^{-1} a^{-3})$, kus ρ on absoluutne mõõdetud tihedus, M on molaarmass ja konstant a on räni üksikkristallide võrekonstant. Räni üksikkristallide abil Avogadro konstandi määramine on oluline ka teiste teooriate tõestamisel, nagu AC Josephson ja Halli kvantefektid. Elektriline potentsiaal, mis genereeritakse AC Josephsoni efektiga väljendatakse kui $U = nfK_J^{-1}$, kus n on täisarv, f on mikrolainete sagedus, mida kiiritatakse Josephsoni seadmele, K_J on $2 e \cdot h^{-1}$ on Josephson'i konstant. Elektriline takistus, mis on realiseeritud Halli kvantefekti poolt väljendatakse kui $R = R_K i^{-1}$ (i on täisarv, $R_K = h \cdot e^{-2}$ on Von Klitzingu konstant). Need on fundamentaalsed teooriad elektrietalonide loomisel, teooriate kinnitamine eksperimenti määramatuse piirkonnas viiakse läbi võrreldes ja uurides väärtusi nagu h ja e , mida leitakse eksperimentaalsel teel, mis ei sõltu AC Josephsoni ja Halli kvantefektist. CODATA Fundamentaalsete konstantide töögrupis leitakse Avogadro konstant XRCD meetodil ja kasutatakse kui sisendväärtust, sest h väärtus saadakse Avogadro konstandi abil, tuginemata AC Josephsoni või Halli efektile. Nendest uuringutest järeldati, et AC Josephsoni ja Halli kvantefekt on tõesed määramatusega umbes 10^{-7} . (Fujii, 2008)

1.7 Hüdrostaatiline kaalumine

Hüdrostaatiline kaalumine on üks meetoditest, kuidas määrata gaaside, vedelike ja tahkiste tihedust, mõõtes tahkisele mõjuvat üleslükkejõudu. Sellist põhimõtet nimetatakse Archimedese meetodiks, mis väidab, et üleslükkejõud, mis mõjub tahkele kehale vedelikus on võrdne selle vedeliku kaaluga (mass on korrutatud raskuskiirendusega), mis on asendatud tahke keha ruumala poolt. (Fujii, 2006)

Hüdrostaatiline kaalumine põhineb Archimedese printsiibil, mis väidab, et keha, mis sukeldatakse vedelikku mõjutab üleslükkejõud, mis on vastassuunaline gravitatsioonile. Üleslükkejõud mõjub väljatõrjutud vedeliku tsentrist. Üleslükkejõud seega vähendab sukeldatava keha kaalu kui sukeldatav keha on ühendatud kaaluga. Sukeldatud keha vähenenud kaalu üleslükkejõust tingituna nimetatakse „näiliseks massiks“. Kui on teada sukeldatava keha näiline mass, ruumala või tihedus – on võimalik määrata vedeliku tihedust, millesse keha sukeldati. (Wolf, Furtado, 2016)

Rahvusvahelise mõõtühikute süsteemi järgi tiheduse ühik $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ on tuletatud kahest SI põhiühikust – mass, kilogramm ja pikkuseühik, meeter. Kui määratakse absoluutset tiheduse väärtust peab mõõtmine seega olema jälgitav massi etalonini, mis on defineeritud rahvusvahelise kilogrammi prototüübini ning pikkuse etalon jälgitav pikkuse etalonini, mis on laseri lainepikkused stabiliseeritud soovitatud radiatsioonidel. Praktikas absoluutne mõõtmine koosneb tahke keha absoluutse massi ja ruumala mõõtmisest, mille ruumala on seotud pikkuse etalonidega võimalikult väikse mõõtemääramatusega. (Fujii, 2004)

Tahke keha kujuks valiti eelnevalt kuup, kuid selle meetodiga kaasneb suur mõõtemääramatus, kuna kuup võib saada kergesti kahjustada nurkadest või servadest Hiljuti on hakatud kasutama kera kuubi asemel, sest võimalus, et kera pind saab kahjustada on väiksem kui kuubi või silindri oma. Lisaks väga ümara kera ruumala on võimalik määrata väikse mõõtemääramatusega mõõtes diameetrit mitmes erinevas suunas ja arvutades selle keskmise. (Fujii, 2004)

1.7.1 Hüdrostaatilise kaalumise füüsikaline taust

Sukeldatav keha sukeldatakse vedelikku ja selle näiline massi kaotus on põhjustatud üleslükkejõu poolt, mis on ekvivalentne vedeliku massiga, mille keha välja tõrjus vastavalt sukeldatava keha ruumalale. Kui sukeldatava keha mass m_s ja ruumala V_s on teada ning sukeldatava keha näiline mass m_s^a saadakse kaaludes, siis vedeliku tihedus ρ_L saab arvutada järgmiselt (valem 1):

$$\rho_L = \frac{m_s - m_s^a}{V_s} \quad (1)$$

Sukeldatava keha kaalumise väärtuse m_s^a saab otsese kaalumise teel järgmiselt (valem 2):

$$m_s^a = W_{Snäit} \left(1 - \frac{\rho_A}{8000} \right) \quad (2)$$

kus ρ_A on õhutihedus, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

8000 on terase tihedus, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

$W_{Snäit}$ on kaalu näit, kg

Või asendusmeetodiga, millega tuleb väiksem määramatus (valem 3):

$$m_s^a = W_{W+} (W_{Snäit} - W_{Wnäit}) \left(1 - \frac{\rho_A}{8000} \right) \quad (3)$$

kus W_W tähistab asendusvihi kaalu, kg

$W_{Wnäit}$ tähistab asendusvihi näilist kaalu, kg

Asendusvihtide kaalu W_W saab määrata järgmiselt (valem 4):

$$W_W = m_W \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_W} \right) \quad (4)$$

kus m_W on asendusvihi mass kalibreerimistunnistuselt, kg

ρ_W on asendusvihi tihedus kalibreerimistunnistuselt, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

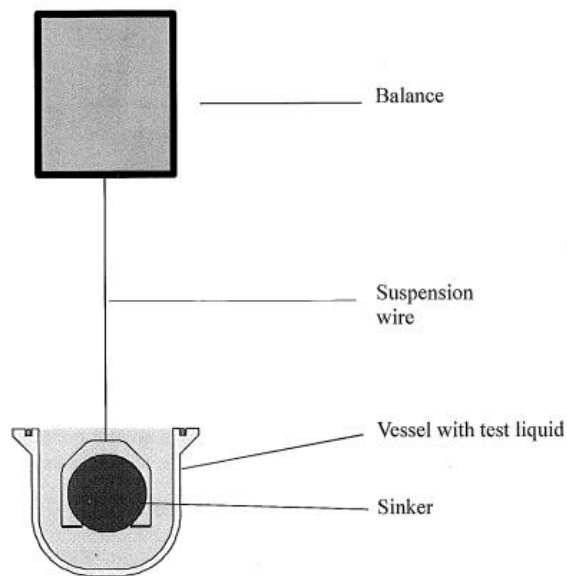
Kui ainult mass ja ruumala on antud, saab tiheduse (valem 5):

$$\rho_W = \frac{m_W}{V_W} \quad (5)$$

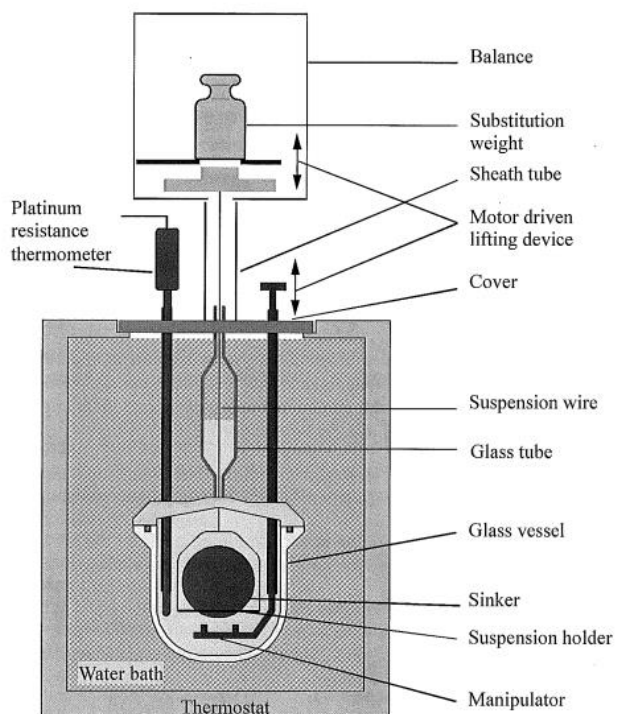
Kui ruumala ja tihedust pole teada, siis võib kasutada tavapärasest terase tiheduse väärtust $8000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, õhu üleslükkejõu parandi arvutamiseks valemis $\left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_X} \right)$ on vaja teada õhu tihedust ρ_A , mida saab määrata teades õhurõhu, õhuperatuuri ja suhtelise õhuniiskuse väärtusi, kasutades valemit (1). (Wolf, Furtado, 2016)

1.7.2 Hüdrostaatilise kaalumise seadme ülesehitus

Hüdrostaatilise kaalumise seadme põhilised komponendid on kaal, mida saab kasutada kaalualuseks kaalumiseks, kaalu alla monteeritud riputi koos sukeldava keha hoidjaga, sukeldatav keha ja anum, mis sisaldab vedelikku mida mõõdetakse. Põhimõtteline ülesehitus on näidatud joonistel 2 ja 3. (Wolf, Furtado, 2016)



Joonis 2. Seadme skeem hüdrostaatilise kaalumise vedeliku tiheduse mõõtmise seadmest. (Wolf, Furtado, 2016)



Joonis 3. Seadme skeem hüdrostaatilise kaalumise vedeliku tiheduse mõõtmise seadmest installeeritud PTB-s (Saksamaa Föderaalne Metroloogiakeskus). Skeemi selguse mõttes ei ole näidatud kolmandat toestusvarrast, mis sisaldab täitetoru. (Wolf, Furtado, 2016)

1.7.3 Vedeliku anum

Anum, mis sisaldab mõõdetavat vedelikku peab olema disainitud nii, et mahuks sisse sukeldatava keha hoidja koos sukeldatava kehaga. Lisaks peaks olema ruumi termomeetri jaoks, et saada otsene mõõtetulemus vedeliku temperatuurist. Anuma sisse võib ehitada mehhanismi sukeldatava keha vedelikku langetamiseks ja välja tõstmiseks. Anum ise sukeldatakse termostaati, seega peab olema ehitatud vedelikukindlalt. Soovitatakse kasutada inertseid O-rõngaid, et tihendada anum ja anuma kaas.

Anum materjaliks soovitatakse klaasi, kuna võimaldab visuaalset kontrolli sukeldava keha ja sukeldava keha hoidikus ning termomeetri õigest positsioneerimisest. Anuma kaane materjalina soovitatakse roostevaba terast. Kaalu ja anuma vahelise toru materjaliks soovitatakse samuti klaasi, sest võimaldab vedeliku taseme kõrguse mõõtmist. Joonisel 3 näidatud klaastoru on laiendatud piirkonnas, kus vedeliku tase, et vältida mõjutusi traadi meniski ümber ja toru sisemise seina ümber. (Wolf, Furtado, 2016)

1.7.4 Sukeldatav keha

Materjalid, mida saab kasutada sukeldatava kehana on mitmeid, näiteks klaas, kvartsklaas, *cerodur* (ZERODUR®) räni. Nende kõigi tihedused on natukene üle 2000 kg·m⁻³ ja seega üleslükkejõu efekt on umbes üks kolmandik nende massist, kui sukeldada vedelikku, mis on tüüpilise õli tihedusega.

Sukeldatavat keha ei soovitata teha metallist, kuna suhteline erinevus massi ja näilise massi vahel on väike, kuna metallidel on suur tihedus. See vähendab suhtelist üleslükkejõu efekti, mistõttu kaalul peab olema mõõtepiirkond, millega kaasneb ka suurem määramatus. Veel ei soovitata seest tühjasid kehasid õhukeste seinadega, kuna neil on suur kokkusurutavus, seega muutub ruumala erinevatel õhurõhkudel. Kera kui geomeetiline kujund osutus kõige paremaks sukeldava keha kujuks, kuna kera on kerge joondada. Samuti kasutatakse silindreid, vardaid ja kuupe. Sukeldatava keha materjal peab olema korrosioonikindel sõltuvalt vedelikust, mida mõõdetakse. Kõik ülalpool mainitud materjalid on selleks sobilikud, kuid peab silmas pidama, et võib tekkida korrosioon agressiivsete vedelike poolt, soolvee ja ülipuhta vee poolt kõrgetel temperatuuridel. (Wolf, Furtado, 2016)

1.7.5 Temperatuuri mõõtmine ja temperatuuri stabiilsus

Temperatuuri mõõtmine on kõige tähtsam mõõtmine antud meetodika puhul, kui välja arvata näilise massi kaalumine. Vedelike termiline paisumine on suur, tavaliselt 10⁻³ K⁻¹

kui vedeliku temperatuuri ei mõõdaks, suurendaks see meetodid määramatust mitu suurusjärku.

Määramatuse saavutamiseks $0,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ on vajalik temperatuuri mõõtmine teostada suurima määramatusega $0,1 \text{ K}$, määramatus $0,001 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ nõuab 1 mK temperatuuri mõõtmise määramatust. Soovituslik on paigaldada termomeeter anumasse, mis on otseses kontaktis mõõdetava vedelikuga. Kõrgtasemel mõõtmiste sooritamiseks soovitatakse kasutada standardset plaatina takistustermomeetrit (SPRT 25 Ohm).

Anuma temperatuur koos vedeliku ja sukeldava kehaga peavad olema stabiilsed mõõtmiste sooritamise ajal, et saavutada kõrget stabiilsust anum, koos mõõdetava vedelikuga peavad olema sukeldatud sobilikku termostaati.

Sukeldava keha puhul peab silmas pidama, et sukeldaval kehal on tavaliselt madal soojusjuhtivus, seega sukeldava keha temperatuur võib stabiliseeruda hulka kauem, kui mõõdetav vedelik. Soovitavalt pärast vedeliku temperatuuri stabiliseerumist tuleks oodata lisaks 30 minutit.

Selline süsteem võimaldab mõõtmisi läbi viia erinevatel temperatuuridel. Termostaadi vedelik võib olla vesi ning vedeliku tihedust saab mõõta temperatuuripiirkonnas $5 \text{ }^\circ\text{C}$ kuni $95 \text{ }^\circ\text{C}$, suurema temperatuuripiirkonna vajadusel võib termostaadis vedelikuna kasutada õli ning madalamatel temperatuuridel antifriisi segu. (Wolf, Furtado, 2016)

1.7.6 Tõstemehhanism ja riputi

Kuna mõõtmisi peab teostama koos riputi ja sukeldatava kehaga ning riputiga ilma sukeldatava kehata, tõstemehhanism on vajalik, mis on võimeline tõstma sukeldatavat keha mõõdetavat vedelikku sisaldavast anumast välja ilma süsteemi avamata. Riputiks võib olla ringi, kolmnurga kujuline või kolme punktiga toetus, millele toetub sukeldatav keha.

Mõõdetava vedeliku temperatuuri stabiliseerumine on aega nõudev, seega võib anumasse lisada segaja, et kiirendada protsessi. Segaja peab olema paigaldatud anuma sisse ning vedeliku liikumine peab enne mõõtmise algust olema lõppenud.

Jällegi peab meeles pidama, et lisatorud või -vardad, mis sisenevad anumasse võivad mõjutada temperatuuri stabiilsust või tekitada temperatuurigradiente. (Wolf, Furtado, 2016)

1.8 Sukeldatava keha kalibreerimine

Sukeldatava keha massi m_s võib määrata kaalumise teel, kasutades levinud protseduure. Seda võib teha enda metroloogiainstituudis või tellida teenus väliselt metroloogia instituudilt.

Sukeldatava keha ruumala V_s saab määrata geomeetriliste mõõtmiste kaudu, mis on primaarne meetod, kuid võib osutada problemaatiliseks kui on vaja väga madalat määramatust. Seega seda meetodit saab ainult rakendada spetsiaalsetes asjaoludes, näiteks kerade või varraste puhul, millel on väikesed geomeetrilised hälbed. Rohkem levinud meetod on hüdrostaatilise kaalumise meetod vastupidiselt. Ruumala saadakse arvutamise teel, mõõdetakse sukeldatava keha näiline mass vedelikus, mille tihedus on teada. Etalonainena võidakse kasutada ülipuhast vett või mingit stabiilset süsivesinikku, mille tihedus on teada. Ülipuhta vee kasutamine võimaldab kasutada ülipuhta vee tuntud tiheduse suhet, mis on avaldatud määramatusega umbes $10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Lisaks on ülipuhas vesi odav, mitte toksiline ja vähe korrodeeriv. Ülipuhta vee puuduseks võib olla selle gaasi sisaldus ning isotoopiline kompositsioon, kui on vaja väga madalat määramatust. Veel üks puudus võibolla kõrge pindpinevus, mis tekitab suurt meniski efekti, mis võib tekitada erinevusi mõõtmiste korduvuses.

Põhiliselt viimase puuduse tõttu peaks kasutama etalonainena süsivesinikku. Kuid süsivesiniku tihedus peab olema täpselt teada ning stabiilsust peab tihti kontrollima. Suhteline määramatus sellistel ruumala mõõtmistel on suurusjärgus 10^{-5} .

Kolmas meetod on ainult kehade jaoks, mida saab kasutada ujukitena, mis tähendab, et nende tihedus on väga lähedane etalonvedeliku tihedusega. Sellisel juhul keha saab panna ujumina fikseeritud positsioonil, kui vedeliku tihedust muudetakse temperatuuri või rõhu muutmise kaudu. Sellises seisundis vedeliku ja ujuki tihedused on võrdsed. Puuduseks on ujuki ja vedeliku leidmisel, mis oleks väga sarnase tihedusega. Termilise paisumise koefitsiendid ja kokkusurutavus peavad olema teada. Nende piirangute tõttu, seda meetodit kasutatakse ainult rõhu-heljumise aparaatides Avogadro kerade puhul. Kasutades räni keraid sukeldatavate kehadena sellisel meetodil võimaldab määrata keha tihedust määramatusega 10^{-7} . (Wolf, Furtado, 2016)

TÖÖ EESMÄRK

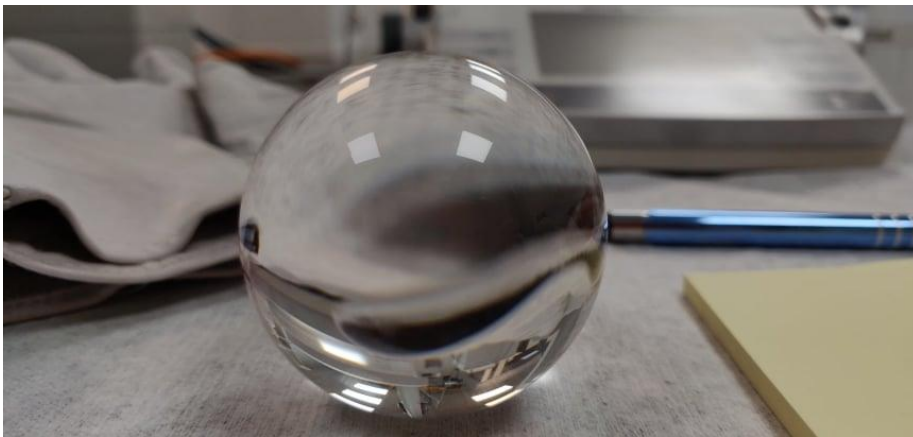
Antud magistritöö eesmärgiks on luua ettevõttele AS Metrosert Eesti metroloogia keskasutus vedelik tihedusetaloni valmistamise aparatuur ja meetoodika. Praegu ostab AS Metrosert vedelik tihedusetaloni teistelt ettevõtetelt ning jälgitavus seega tuleb välismaalt. Etalonvedelike tiheduse täpne määramine ettevõtte siseselt võimaldaks kalibreerida kasutusel olevaid tugietaloni ning klientide mõõtevahendeid. Paiksete vedeliku tihedusetaloni tiheduse määramisel väiksema määramatusega, kui seda sisse ostes, saaks pakkuda klientidele paremat teenust ning pikas perspektiivis tasuks ennast ära ka majanduslikult. Vajadus täpsemateks tiheduste mõõtmisteks tuleneb eelkõige Eestis asetsevate alkoholitööstuste poolt. Taolise süsteemi olemasolu parandab AS Metrosert poolt pakutavaid tihedusmõõtmise teenuseid, samuti tihedusetaloni on sel juhul kergemini kättesaadav, kuna ei sõltu tarnimisaegadest ega tarneahela poolt tingitud ebamugavustest.

Üksikasjalikult koosneb magistritöö teostamine järgmistest etappidest:

- 1) Füüsikalise taustsüsteemi uurimine
- 2) Olemasolevate süsteemide uurimine
- 3) Meetoodika valimine ning planeerimine
- 4) Vajaliku aparatuuri ülesseadmine ning vajalike seadmete tarnimine
- 5) Katsetused, puuduste väljaselgitamine
- 6) Mõõtetulemuste jäädvustamine koos mõõtemääramatusega
- 7) Tulemuste ülevaade ning analüüs

2 SUKELDAVA KEHA METROLOOGILISTE PARAMEETRITE MÕÕTMINE JA SEADME EHITUS

Sukeldatavaks kehaks valiti klaaskera (joonis 4), mille läbimõõt on umbes 60 mm ning kaal umbes 259 grammi. Klaaskera valiti, kuna klaasi tihedus on umbes $2500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, mis on umbes 2,5 korda suurem kui puhta vee tihedus. Võimalik oli valida 90 mm ja 110 mm läbimõõduga klaaskerasid, kuid hüdrostaatiliseks kaalumiseks kasutatava kaalu mõõtepiirkond on kuni 500 grammi, seega 90 mm ja 110 mm läbimõõduga klaaskerad võisid osutada mõõtmiste teostamiseks liiga raskeks. Klaaskera eelis muude materjalide ees on ka nähtavus, määrdumist ja defekte on lihtne märgata, mis võivad mõjutada mõõtetulemust.



Joonis 4. Klaaskera

Riputi (lisa Joonis L1) valmistati silindrilisest roostevabast terasest tehtud vardast, mille läbimõõt on 2 mm. Riputi väänati roostevabast terasest vardast soovitud kujuks. Riputi kujuks valiti kolme punktiga klaaskera toetav kuju, et puutepind riputi ning klaaskera vahel oleks võimalikult väike.

Tõstemehhanism (lisa Joonis L2) moodustati jämedamast roostevabast terasest, et klaaskera oleks võimalik lihtsasti riputi küljest eemaldada. Tõstemehhanismi ei automatiseeritud, kuna oleks kujunenud ajakulukaks tegevuseks. Tõstemehhanismi kuju valiti sobivalt riputile, et mahuks riputi alt klaaskerale ligi, see tähendab, et tõstemehhanismi klaaskeraga puutuv osa peab olema väiksema läbimõõduga kui riputi klaaskeraga kokkupuutuv osa.

Riputit ja kaalu ühendavaks osaks valiti roostevabast terasest võimalikult väikese läbimõõduga traat, et muudaks võimalikult vähe näilise massi mõõtes näitu, vähendades ka vedeliku meniski mõju traadile.

Vedelikku hoidvaks anumaks (lisas Joonis L3) valiti umbes 5 liitrise mahuga silindriline klaasist anum, et mahutada kõik abivahendid vedelikku. Anuma kuju võinuks olla kuubi kujuline, kuid silindriline oli juba olemas.

2.1 Sukeldatava keha geomeetriselised parameetrid

Mõõtmiste eesmärgiks oli määrata klaaskera ruumala. Vastavalt üldtuntud matemaatilisele valemile arvutatakse kera ruumala järgmise võrrandiga (6):

$$V_s = \frac{4}{3} * \pi * r^3 \quad (6)$$

kus V_s on kera ruumala

r on kera raadius

π on Archimedese konstant, väärtusega 3,14159265359

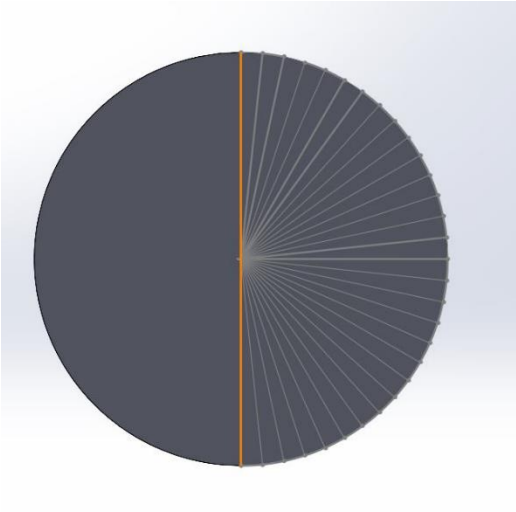
Seetõttu on vaja mõõta klaaskera S1 raadiused erinevates sihtides.

Metoodika: Klaaskera läbimõõtude mõõtmine kasutades koordinaatmõõtemasinat (CMM). Klaaskera mõõtmiseks rakistati keha spetsiaalset kera jaoks konstrueeritud, SLA (stereolitograafia) 3D-printud rakisesse. Detaili ümbermõõtu mõõdeti 30 erinevas ristlõikes, iga järgmine lõige oli 6° nurga all (Joonis 5). Klaaskeral ümbermõõtu mõõdeti igas ristlõikes 25 punkti, millest programm konstrueeris ringi, milles saadi keskmine läbimõõt. Iga ristlõike mõõtmist teostati 3 korda. Enne mõõtmiste alustamist puhastati klaaskera etanooli ja vatitupsuga ning pärast seda õhujoaga. Kui klaaskera nihutati sihis 6°, kasutati kindaid ning puhastati pärast puutumist. Peale klaaskera liigutamist, leidis CMM kera ekvaatori, et tagada ümbermõõdu mõõtmine mööda kesktelge. Mõõtetulemused on tabelis 1.

Kasutusel olevad etalonid:

3D mõõtemasin Mitutoyo Strato-Apex 7106 nr 60083161

Hügrotermologer iButton DS1923 nr D400000038D57241



Joonis 5. Solidworks programmiga moodustatud kera ristlõige

Tabel 1. Kera läbimõõtude mõõtetulemused.

Nimetus ja mõõdetav suurus	Mõõtetulemused, mm			Aritmeetiline keskmine, mm	Standard-määramatus mm
	1. mõõtmine	2. mõõtmine	3. mõõtmine		
DIM 1	58,069	58,070	58,068	58,069	0,004
DIM 2	58,069	58,070	58,070	58,069	0,004
DIM 3	58,069	58,069	58,069	58,069	0,004
DIM 4	58,068	58,068	58,068	58,068	0,004
DIM 5	58,068	58,070	58,070	58,068	0,004
DIM 6	58,067	58,070	58,070	58,067	0,004
DIM 7	58,066	58,070	58,067	58,067	0,004
DIM 8	58,067	58,067	58,066	58,067	0,004
DIM 9	58,066	58,066	58,066	58,066	0,004
DIM 10	58,066	58,066	58,066	58,066	0,004
DIM 11	58,066	58,066	58,066	58,066	0,004
DIM 12	58,067	58,067	58,067	58,067	0,004
DIM 13	58,067	58,067	58,067	58,067	0,004
DIM 14	58,068	58,068	58,067	58,067	0,004
DIM 15	58,068	58,068	58,068	58,068	0,004
DIM 16	58,068	58,070	58,068	58,068	0,004
DIM 17	58,069	58,069	58,069	58,069	0,004
DIM 18	58,068	58,068	58,068	58,068	0,004
DIM 19	58,068	58,070	58,070	58,068	0,004
DIM 20	58,067	58,070	58,070	58,067	0,004
DIM 21	58,067	58,067	58,067	58,066	0,004
DIM 22	58,066	58,067	58,066	58,066	0,004
DIM 23	58,066	58,066	58,066	58,066	0,004
DIM 24	58,066	58,066	58,066	58,066	0,004
DIM 25	58,066	58,066	58,066	58,066	0,004
DIM 26	58,067	58,067	58,067	58,067	0,004
DIM 27	58,067	58,067	58,067	58,067	0,004
DIM 28	58,067	58,067	58,067	58,067	0,004
DIM 29	58,068	58,069	58,069	58,068	0,004
DIM 30	58,069	58,069	58,069	58,069	0,004

Kera keskmine läbimõõt D saadakse võttes mõõtetulemuste aritmeetiliste keskmise omakorda aritmeetiline keskmine:

$$D = 58,0673 \text{ mm,}$$

millest saab arvutada raadiuse r :

$$r = \frac{58,0673}{2} = 29,0337 \text{ mm}$$

Teisendades millimeetrid meetriks saame:

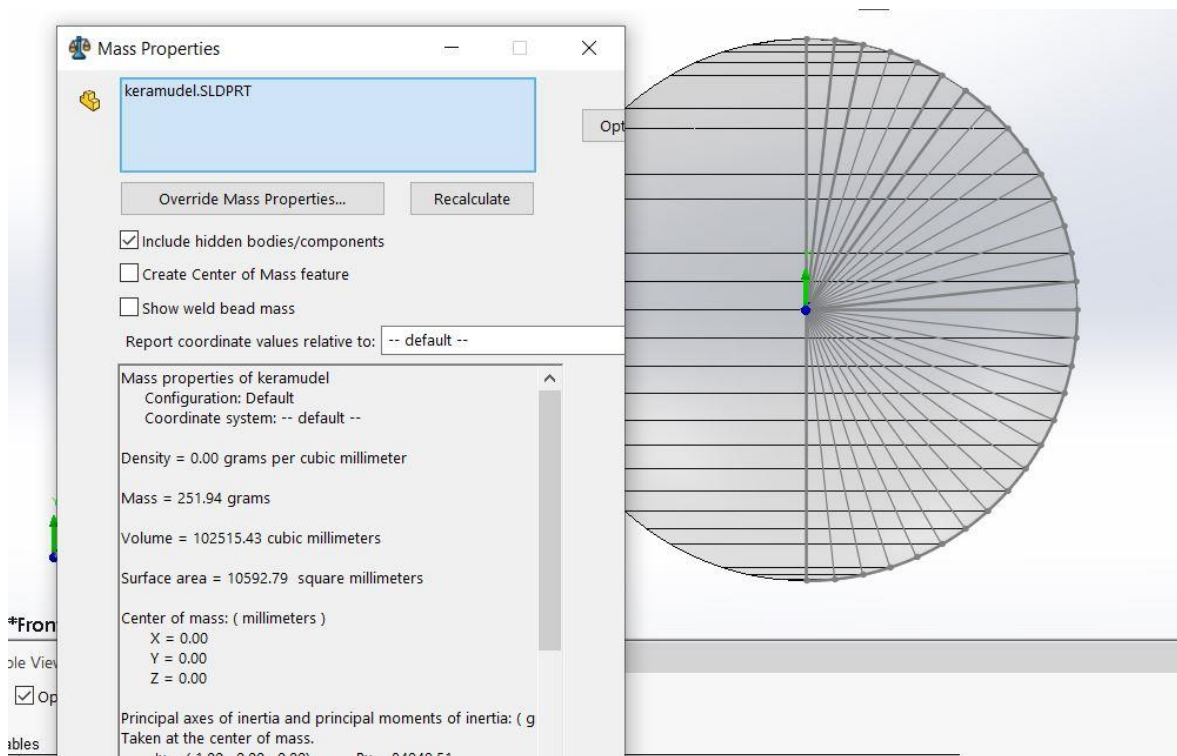
$$r = \frac{29,0377 \text{ mm}}{1000} = 0,0290337 \text{ m}$$

Sisestades raadiuse r valemisse (6)

$$V_s = \frac{4}{3} * 3,1415926536 * 0,0290337^3 = 0,0001025164 \text{ m}^3$$

Arvutuslikult saadud klaaskera ruumala on $0,0001025164 \text{ m}^3$

Lisaks kasutati programmi SolidWorks, kuhu sisestati antud mõõtetulemused, et konstrueerida kera kujutis ning selle mõõdud (joonis 6)



Joonis 6. Klaaskera ruumala programmis SolidWorks

Nagu joonisel 6 on näha, siis SolidWorks programm arvutab klaaskera ruumalaks V_s 101515,43 mm^3 . Väljendades ühikud meetrites saame:

$$V_s = \frac{101515,43 \text{ mm}^3}{1000 * 1000 * 1000} = 0,00010251543 \text{ m}^3$$

Erinevus arvutusliku ja SolidWorks programmiga saadud ruumalade vahel:

$$0,0001025164 \text{ m}^3 - 0,0001015154 \text{ m}^3 = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$$

Õhu temperatuur klaaskera läbimõõtmise hetkel oli (19,5 ... 20,5) °C ning õhu suhteline niiskus (45 ... 55) %RH.

2.2 Sukeldatava keha mass

Hüdrostaatilise kaalumise oluliseks parameetrik on sukeldatava keha füüsikaline mass. Objekti leppeline ja füüsikaline mass määrati kooskõlas juhendiga KJ/EM-01. Objekti mõõdeti võrdlusmeetodil AS Metrosert massi riigietaloni laboris tugietalonvihtide alusel kasutades komparaatorit Mettler Toledo AX1006, mille jaotise väärtus on 0,1 µg ning roostevabast terasest vihtide omavahelise massierinevuse määramise oodatav standardhälve on alla 0,1 µg. Võrdluse ajal mõõdeti kliimaseadme KLIMET A30 abil õhutemperatuuri, õhurõhku, õhu suhtelist niiskust ning õhu tihedust laboris ning lisati õhu üleslükke parand. Protseduur hõlmas vähemalt nelja mõõteseeriad, 8 ABBA tüüpi võrdlustsüklit igas seerias. Komparaatorisse paigaldamisel eemaldati objektilt tolm õhujoa abil ning eelnevalt puhastati etanooliga ja lasti kuivada. Sfääri käsitleti ainult puhta ühekordselt kasutatava nitritiil kindaga. Sfääri leppelise massi määramiseks kasutati etalonina A OIML E1 klassi vihtide kombinatsiooni 200 g + 50 g.

Sfääri füüsikalise ja leppelise massi arvutamisel on vaja teada sukeldatava keha tihedust. Sfääri tihedus mõõdeti hüdrostaatilise kaalumise teel destilleeritud vees kasutades lähendusmeetodit korduvmõõtmistel füüsikalise ja leppelise massi määramisel. Sfääri tihedus arvutati valemiga (7):

$$\rho_t = \frac{m_{wa} \cdot \rho_l - m_{wl} \cdot \rho_a}{m_{wa} - m_{wl}} \quad (7) \text{ (OIML 111-1, 2004)},$$

kus m_{wl} on kaalu näit vedelikus, kg

m_{wa} on kaalu näit õhus, kg

ρ_a on õhu tihedus, kg·m⁻³

ρ_l on destilleeritud vee tihedus, kg·m⁻³

Destilleeritud vee tihedus ρ_l leiti matemaatilise mudeli abil valemiga (8):

$$\rho_l = 999,974950 \cdot \left[1 - \frac{(t-3,983035)^2 \cdot (t+301,797)}{522528,9 \cdot (t+69,34881)} \right] \quad (8) \text{ (EURAMET cg-19, 2018)},$$

kus t on vedeliku temperatuur, °C

Sisestades hüdrostaatilise kaalumise hetkel mõõdetud vedeliku temperatuuri valemisse (8) saame:

$$\rho_t = 999,974950 * \left[1 - \frac{(19,42-3,983035)^2 * (19,42+301,797)}{522528,9 * (19,42+69,34881)} \right] = 998,3247 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

Sisestades saadud tulemused valemisse (7), et arvutada sfääri tihedus ρ_t :

$$\rho_t = \frac{0,25900408 * 998,3247 - 0,1567583 * 1,1954}{0,25900408 - 0,156783} = 2527,7 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

8 ABBA mõõteseeria järel võeti sfääri õhus mõõtmise massiks tulemus, millel oli kõige väiksem standardmääramatus. Komparaatori näit sfääri massile m_w saadi 259,00381 kg. Sfääri leppeline mass on sfääri mass õhus temperatuuril 20 °C ja õhu tihedusel 1,2 kg·m⁻³. Seega tuleb leppeline mass m_c leida võrdluses antud labori tingimustega valemiga (9).

$$m_c = m_w * \left(1 + (\rho_a - \rho_0) * \left(\frac{1}{\rho_t} - \frac{1}{\rho_r} \right) \right) + \Delta m_c \quad (9) \text{ (OIML R 111-1, 2004),}$$

kus m_w on komparaatori näit, kg

ρ_a on õhu tihedus mõõtmiste hetkel, kg·m⁻³

ρ_0 on õhu tihedus standardtingimustel 1,2 kg·m⁻³

ρ_t on sukeldatava keha tihedus, kg·m⁻³

ρ_r on võrreldavate vihtide tihedus, 8009,922 kg·m⁻³

Δm_c on komparaatori mõõtmistel saadud standardmääramatus, 0,003 mg

Kuna Δm_c komponent on väga väike, seda arvutuses ei kasutatud. Sisestades eelnevalt saadud arvud valemisse (9) saame leppelise massi m_c :

$$m_c = 0,25900381 * \left[1 + (1,2039 - 1,2) * \left(\frac{1}{2527,7} - \frac{1}{8009,922} \right) \right] = 0,2590041 \text{ kg}$$

Sfääri füüsikaline mass m on sfääri mass vaakumis, mis saadi arvutuslikult kasutades matemaatilist mudelit, valem (10)

$$m_c = m * \frac{1 - \rho_0 / \rho_t}{1 - \rho_0 / \rho_r} \quad (10) \text{ (OIML D 28, 2004)}$$

Viies leitava väärtuse valemis vasakule poole saame:

$$m = m_c \frac{1 - \rho_0/\rho_r}{1 - \rho_0/\rho_t}$$

Sisestades vastavad arvud saame:

$$m = 0,2590041 * \frac{1-1,2/8009,922}{1-1,2/2527,1} = 0,25908833 \text{ kg}$$

Füüsikalise massi määramisega seonduvat mõõtemääramatust käsitletakse peatükis 4.

Sfääri mass määrati massi riigietaloni laboris stabiliseeritud keskkonnatingimustel. Keskkonnatingimused mõõtmiste ajal on esitatud tabelis 2.

Tabel 2. Keskkonnatingimused klaaskera kalibreerimise ajal

	Alumine piir	Ülemine piir	Määramatus, $k=2$
Õhu temperatuur, °C	20,23	20,28	0,05
Õhu suhteline niiskus, %RH	45	56	1
Õhurõhk, hPa	1013,1	1013,2	0,1
Õhutihedus, [kg m ⁻³]	1,2028	1,2049	0,0004

3 VEDELIKU TIHEDUSE MÕÕTMINE

3.1 Klaaskera näilise massi mõõtmine vees hüdrostaatilise kaalumise meetodiga

Mõõtmiste eesmärgiks oli määrata klaaskera näiline mass destilleeritud vees ning pöördosmoosi ja filtritega puhastatud vees hüdrostaatilise kaalumise meetodiga. Mõõtmisel kasutatud etalonid: Mettler Toledo kaal, plaatina takistustermomeeter Anton Paar MKT 10 nr 82256562, klaaskera S1, kliimaseade Klimet A30, vihtide komplekti 1 g – 500 g, MK101 nr 22519.

Metoodika: Klaasanumasse valati umbes 6 liitrit destilleeritud või puhastatud vett. Eelnevalt puhastati riputi, peen traat, klaaskera, termomeeter ning tõstemehhanism destilleeritud veega ning seejärel etanooliga ning kuivatati. Seejärel asetati kaalu külge peene traadi abil riputi, mis sukeldati vedelikku. Vedelikku paigutati termomeeter nii, et termomeeter ei puutuks teisi vedelikus olevaid abivahendeid ega klaasanuma seina. Vedelikku sukeldati veel tõstemehhanism ning klaaskera asetati riputile. Jälgiti vedeliku taset anumast, nii et riputi oleks täielikult sukeldunud vedelikku. Klaaskera ja riputi asetamisel vedelikku jälgiti, et nende külge ei jääks õhumulle. Vahendite vedelikku sukeldamisel kasutati puhast ühekordset nitritiil kinnast, et mitte määrada riputit, klaaskera ega vedelikku. Temperatuuri stabiliseerumiseks oodati vähemalt 3 tundi. Enne mõõtmiste alustamist justeeriti kaal vihtide komplektiga ning veenduti vedeliku temperatuuri stabiilsuses.

Mõõteprotsess: Kasutades tõstemehhanismi eemaldati klaaskera S1 riputilt, hoides tõstemehhanismi võimalikult stabiilselt ning vältimaks kokkupuudet riputiga. Kaalu näit nulliti, seejärel asetati klaaskera S1 tagasi riputile, toetamaks kolmele riputi punktile. Pärast 3 minutit võeti kaalu näit ning korrati protsessi. Iga kaalu näidu fikseerimisel, fikseeriti termomeetriga vedeliku temperatuur. Kokku teostati 10 mõõtmist, kahe erinevat tüüpi puhastatud veega – destilleeritud vesi, ning pöördosmoosi ja filtritega puhastatud vesi. Mõõtetulemused on välja toodud tabelites 3 ja 4.

Tabel 3. Klaaskera näilise massi mõõtetulemused destilleeritud vees

Mõõtmise nr	Kaalu näit, g	Vedeliku temperatuur, °C
1	156,7586	19,42
2	156,7576	19,42
3	156,7580	19,42
4	156,7578	19,42
5	156,7578	19,42
6	156,7579	19,43
7	156,7588	19,42
8	156,7585	19,42
9	156,7586	19,43
10	156,7587	19,42
Aritmeetiline keskmine	156,7583	19,42

Õhu temperatuur mõõtmise hetkel oli (19,2 ... 19,5) °C, õhu suhteline niiskus (47 ... 55) %RH ja õhurõhk (1005,1... 1005,4) hPa.

Tabel 4. Klaaskera näilise massi mõõtetulemused pöördosmoosi ja filtritega puhastatud vees.

Mõõtmise nr	Kaalu näit, g	Vedeliku temperatuur, °C
1	156,7693	19,94
2	156,7685	19,94
3	156,7679	19,94
4	156,7685	19,94
5	156,7684	19,93
6	156,7686	19,93
7	156,7687	19,92
8	156,7684	19,92
9	156,7685	19,92
10	156,7688	19,92
Aritmeetiline keskmine	156,7686	19,93

Õhu temperatuur mõõtmise hetkel oli (19,0 ... 19,5) °C, õhu suhteline niiskus (47 ... 54) %RH ja õhurõhk (1012,8 ... 1013,1) hPa.

Vastavalt valemile (2) arvutatakse näiline mass järgmiselt:

$$m_S^a = W_{Snäit} \left(1 - \frac{\rho_A}{8000} \right) \quad (2) \text{ (Wolf, Furtado, 2016)}$$

$W_{Snäit}$ = kaalu näidu 10 mõõtmise aritmeetiline keskmine, kuna muud parameetrid ei muutu.

ρ_A = mõõdeti kliimaseadmega Klimet A30

8000 = Vihtide tihedus, millega kaal justeeriti, kuna vihtide tihedus on täpselt teada, asendati 8000 väärtusega 8009,922 kg·m⁻³.

Sisestades tabelist 3 väärtused ning kliimaseadme Klimet A30 monitoorimissüsteemist mõõtmise ajahetkel õhu tiheduse saame:

$$m_S^a = 156,7583 \text{ g} \left(1 - \frac{1195,4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}}{8009,922 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} \right)$$

Väljendades kilogrammides saame:

$$m_S^a = 0,1567583 \text{ kg} \left(1 - \frac{1,1954 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}{8009,922 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} \right) = 0,1567349051 \text{ kg}$$

Klaaskera näiline mass destilleeritud vee puhul on 0,1567349 kg.

Sisestades tabelist 4 väärtused ning kliimaseadme Klimet A30 monitoorimissüsteemist mõõtmise ajahetkel õhu tiheduse saame:

$$m_S^a = 156,7686 \text{ g} \left(1 - \frac{1203,4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}}{8009,922 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} \right)$$

Väljendades kilogrammides saame:

$$m_S^a = 0,1567686 \text{ kg} \left(1 - \frac{1,2034 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}}{8009,922 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}} \right) = 0,156745047 \text{ kg}$$

Klaaskera näiline mass pöördosmoosi ja filtritega puhastatud vee puhul on 0,1567450 kg.

3.2 Klaaskera näilise massi mõõtmine n-heptaanis hüdrostaatilise kaalumise meetodiga

Mõõtmiste eesmärgiks oli määrata klaaskera näiline mass n-heptaanis hüdrostaatilise kaalumise meetodiga. Mõõtmisel kasutatud etalonid: Mettler Toledo kaal, plaatina takistustermomeeter Anton Paar MKT 10 nr 82256562, klaaskera S1, kliimaseade Klimet A30, vihtide komplekti 1 g – 500 g, MK101 nr 22519.

Metoodika ja mõõteprotsess oli sama, mis vees mõõtmise puhul. Igal katsel tehti 10 mõõtmist ning mõõtmisi tehti kolmes tsükklis Kokku teostati 30 mõõtmist, 99,9% puhtusastmega n-heptaanis. Mõõtetulemused on välja toodud tabelites 5, 6 ja 7.

Tabel 5. Tsükkel 1, klaaskera näilise massi mõõtetulemused n-heptaanis

Mõõtmise nr	Kaalu näit, g	Vedeliku temperatuur, °C
1	188,9755	19,59
2	188,9757	19,59
3	188,9762	19,60
4	188,9765	19,60
5	188,9772	19,62
6	188,9772	19,62
7	188,9773	19,62
8	188,9773	19,62
9	188,9774	19,62
10	188,9774	19,62
Aritmeetiline keskmine	188,9768	19,61

Õhu temperatuur mõõtmise hetkel oli (19,1 ... 19,4) °C, õhu suhteline niiskus (47 ... 61) %RH ja õhurõhk (991,6 ... 991,7) hPa.

Tabel 6. Tsükkel 2, klaaskera näilise massi mõõtetulemused n-heptaanis.

Mõõtmise nr	Kaalu näit, g	Vedeliku temperatuur, °C
1	188,9805	19,65
2	188,9804	19,65
3	188,9807	19,65
4	188,9806	19,65
5	188,9805	19,65
6	188,9804	19,65
7	188,9804	19,65
8	188,9805	19,65
9	188,9807	19,65
10	188,9803	19,65
Aritmeetiline keskmine	188,9805	19,65

Õhu temperatuur mõõtmise hetkel oli (19,1 ... 19,4) °C, õhu suhteline niiskus (47 ... 53) %RH ja õhurõhk (991,7 ... 991,8) hPa.

Tabel 7. Tsükkel 3, klaaskera näilise massi mõõtetulemused n-heptaanis.

Mõõtmise nr	Kaalu näit, g	Vedeliku temperatuur, °C
1	188,9793	19,64
2	188,9795	19,64
3	188,9799	19,64
4	188,9800	19,65
5	188,9798	19,65
6	188,9801	19,65
7	188,9799	19,65
8	188,9799	19,65
9	188,9801	19,65
10	188,9800	19,65
Aritmeetiline keskmine	188,9799	19,65

Õhu temperatuur mõõtmise hetkel oli (18,9 ... 19,2) °C, õhu suhteline niiskus (47 ... 55) %rh ja õhurõhk (991,7 ... 991,9) hPa.

Vastavalt valemile (2) arvutatakse näiline mass järgmiselt:

$$m_S^a = W_{Snäit} \left(1 - \frac{\rho_A}{8000} \right) \quad (2)$$

$W_{Snäit}$ = kaalu näidu 10 mõõtmise aritmeetiline keskmine

ρ_A = mõõdeti kliimaseadmega Klimet A30

8000 = Vihtide tihedus, millega kaal justeeriti, kuna vihtide tihedus on täpselt teada, asendati 8000 väärtusega 8009,922 kg·m⁻³.

Sisestades tabelist 5 väärtused ning kliimaseadme Klimet A30 monitoorimissüsteemist mõõtmise ajahetkel õhu tiheduse saame:

$$m_S^a = 0,1889768 \text{ kg} \left(1 - \frac{1,1793 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}}{8009,922 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}} \right) = 0,188948977 \text{ kg}$$

Klaaskera näiline mass n-heptaanis esimese tsükli puhul on 0,1889490 kg.

Sisestades tabelist 6 väärtused ning kliimaseadme Klimet A30 monitoorimissüsteemist mõõtmise ajahetkel õhu tiheduse saame:

$$m_S^a = 188,9805 \text{ g} \left(1 - \frac{1179,4 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}}{8009,922 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}} \right)$$

Väljendades kilogrammides saame:

$$m_S^a = 0,1889805 \text{ kg} \left(1 - \frac{1,1794 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}}{8009,922 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}} \right) = 0,188952674 \text{ kg}$$

Klaaskera näiline mass n-heptaanis teise tsükli puhul on 0,1889527 kg.

Sisestades tabelist 7 väärtused ning kliimaseadme Klimet A30 monitoorimissüsteemist mõõtmise ajahetkel õhu tiheduse saame:

$$m_S^a = 0,1889799 \text{ kg} \left(1 - \frac{1,1798 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}}{8009,922 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}} \right) = 0,188952064$$

Klaaskera näiline mass n-heptaanis kolmanda tsükli puhul on 0,1889521 kg.

3.3 Vedeliku tiheduse arvutamine

Teades klaaskera ruumala V_s , füüsikalist massi m_s , näilist massi mõõdetavas vedelikus m_s^a on võimalik arvutada mõõdetava vedeliku tihedus vastavalt valemile (1):

m_s = Klaaskera füüsikaline mass, 0,2590883 kg

m_s^a = Keskmine klaaskera näiline mass destilleeritud vees, 0,1567349 kg

V_s = Klaaskera ruumala, 0,0001025164 m³

Sisestades arvud valemisse (1) saame:

$$\rho_L = \frac{0,2590883 \text{ kg} - 0,1567349 \text{ kg}}{0,0001025164 \text{ m}^3} = 998,4100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Destilleeritud vee tihedus temperatuuril 19,42 °C saadi 998,4100 kg·m⁻³

Pöördosmoosiga ja filtritega puhastatud vee puhul saame:

m_s^a = Keskmine klaaskera näiline mass pöördosmoosi ja filtritega puhastatud vees, 0,1567450 kg

Sisestades arvud valemisse (1) saame:

$$\rho_L = \frac{0,2590883 \text{ kg} - 0,1567450 \text{ kg}}{0,0001025164 \text{ m}^3} = 998,3110 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Pöördosmoosiga ja filtritega puhastatud vee tihedus temperatuuril 19,93 °C saadi 998,3110 kg m⁻³

n-heptaani esimese tsükli puhul saame:

Sisestades arvud valemisse (1) saame:

$$\rho_L = \frac{0,2590883 \text{ kg} - 0,1889490 \text{ kg}}{0,0001025164 \text{ m}^3} = 684,1764 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

n-heptaani tihedus temperatuuril 19,61 °C saadi 684,1764 kg·m⁻³

n-heptaani teise tsükli puhul saame:

Sisestades arvud valemisse (1) saame:

$$\rho_L = \frac{0,2590883 \text{ kg} - 0,1889527 \text{ kg}}{0,0001025164 \text{ m}^3} = 684,1405 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

n-heptaani tihedus temperatuuril 19,65 °C saadi 684,1405 kg·m⁻³

n-heptaani kolmanda tsükli puhul saame:

Sisestades arvud valemisse (1) saame:

$$\rho_L = \frac{0,2590883 \text{ kg} - 0,1889521 \text{ kg}}{0,0001025164 \text{ m}^3} = 684,1465 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

n-heptaani tihedus temperatuuril 19,65 °C saadi 684,1465 kg·m⁻³

3.4 Vedeliku tiheduse mõõtmine tugietalonidega

Selleks, et hüdrostaatilise kaalumise meetodil mõõdetud vedelike tihedust võrrelda mõõdeti antud vedelikke kasutusel olevate AS Metrosert tugietalonidega. Tugietalonideks on Anton Paari vibreeriva U-toruga tihedusmõõturid. Tihedusmõõturid kalibreeriti aasta alguses etalonainetega, mille määramatus on $0,02 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Etalonid:

Tihedusmõõtur Anton Paar, tüüp DMA 5000 nr 726955

Tihedusmõõtur Anton Paar, tüüp DMA 5000M nr 82359748

Metoodika: Pärast iga hüdrostaatilist kaalumist võeti puhta, steriliseeritud süstlaga 5 ml vedelikku ning sisestati tihedusmõõturisse nii, et U-torus ei esineks õhumulle. Enne mõõdetava vedeliku sisestamist tihedusmõõturisse jälgiti, et tihedusmõõtur näitaks korrektset õhu tihedust, mis on indikaatoriks kas U-toru on puhas või mitte. Tihedusmõõturis seadistati vastav keskmine temperatuur, mis saadi hüdrostaatilise kaalumise meetodil. Iga mõõtmise puhul võeti kolm näitu (Tabelid 8-12).

Tabel 8. Destilleeritud vee tihedus mõõdetud tugietaloniga nr 726955

Tihedus, g cm^{-3}	Temperatuur, $^{\circ}\text{C}$	Määramatus ($k=2$), g cm^{-3}
0,998323	19,419	0,00009
0,998322	19,420	0,00009
0,998322	19,420	0,00009

Tabel 9. Pöördosmoosi ja filtritega puhastatud vee tihedus mõõdetud tugietaloniga nr 726955

Tihedus, g cm^{-3}	Temperatuur, $^{\circ}\text{C}$	Määramatus ($k=2$), g cm^{-3}
0,998215	19,930	0,00009
0,998215	19,930	0,00009
0,998214	19,931	0,00009

Tabel 10. n-heptaani tihedus mõõdetud tugietaloniga nr 726955

Tihedus, g cm^{-3}	Temperatuur, $^{\circ}\text{C}$	Määramatus ($k=2$), g cm^{-3}
0,684083	19,612	0,00009
0,684085	19,610	0,00009
0,684086	19,611	0,00009

Tabel 11. n-heptaani tihedus mõõdetud tugietaloniga nr 82359748

Tihedus, g cm^{-3}	Temperatuur, $^{\circ}\text{C}$	Määramatus ($k=2$), g cm^{-3}
0,684091	19,651	0,00009
0,684092	19,651	0,00009
0,684092	19,651	0,00009

Tabel 12. n-heptaani tihedus mõõdetud tugietaloniga nr 82359748

Tihedus, g cm^{-3}	Temperatuur, $^{\circ}\text{C}$	Määramatus ($k=2$), g cm^{-3}
0,684093	19,650	0,00009
0,684093	19,650	0,00009
0,684094	19,650	0,00009

3.5 Tiheduse mõõtetulemuste võrdlemine

Metoodika valideerimiseks võrreldi mõõtetud tihedusi tugietalonidega, et hinnata metoodika kehvitust. Hüdrostaatilise kaalumise ja tugietalonide võrdlus on esitatud tabelis 13.

Tabel 13. Vedelike tiheduste kahe mõõtmise erinevused

Mõõdetav vedelik	Vedeliku temperatuur, °C	Hüdrostaatilise kaalumise teel mõõdetud tihedus, kg·m ⁻³	Tugietaloniga mõõdetud tihedus, kg·m ⁻³	Erinevus, kg·m ⁻³
Destilleeritud vesi	19,42	998,410	998,322	0,088
Pöördosmoosi ja filtritega puhastatud vesi	19,93	998,311	998,215	0,096
n-heptaan	19,61	684,176	684,085	0,091
n-heptaan	19,65	684,141	684,091	0,050
n-heptaan	19,65	684,147	684,093	0,054

Nagu tabelist näha võiks anda hüdrostaatilisele meetodile positiivse parandi, aga silmas tuleb pidada tugietaloni mõõtetulemuste laiendmääramatust ($k = 2$), milleks on 0,00009 g·cm⁻³ ehk 0,09 kg·m⁻³.

4 MÕÕTEMÄÄRAMATUSE ARVUTUS JA ANALÜÜS

Hüdrostaatilise kaalumise meetodil mõõdetud vedeliku tiheduse väärtusele tuleb arvutada määramatus. Tundlikkus tegur arvutatakse järgmise seosega:

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{\partial f}{\partial X_i} \quad (11) \text{ (Laaneots, 2012),}$$

kus c_i on i -nda sisendsuuruse X_i tundlikkustegur

f on kirjeldatud mõõtefunktsioon

$u(x_i)$ on i -nda sisendsuuruse X_i hinnangu standardmääramatus

x_i on sisendsuurus $x_1, x_2 \dots x_i$

Liitmääramatus $u(y)$ on positiivne ruutjuur liitdispersionist $u^2(y)$, mis saadakse valemiga (12):

$$u(y) = \sqrt{u^2(y)} = \sqrt{\sum_{i=1}^N u_i^2(y)}, \quad (12) \text{ (Laaneots, 2012)}$$

kus N on sisendsuuruste arv mõõtemudelil,

$u_i(y)$ i -nda sisendsuuruse standardmääramatuse tingitud panus mõõtetulemuse liitmääramatusesse.

Sukeldatava keha füüsikalist massi arvutati valemiga (10), seega tuleb arvutada leppelise massi ja sukeldatava keha tiheduse mõõtmistest tingitud määramatus panus, et leida füüsikalise massi liitmääramatus $u(m_s)$.

Leppelise massi määramatus arvutatakse valemiga (13):

$$u(m_c) = \sqrt{u_w^2 + u^2(m_{cr}) + u_b^2 + u_{ba}^2} \quad (13) \text{ (OIML D28, 2004),}$$

kus u_w^2 on õhus kaalumise standardmääramatus, 0,003 mg

$u^2(m_{cr})$ on etalonvihtide standardmääramatus kalibreerimistunnistusel, 0,02 mg

u_{ba}^2 on komparaatori standardmääramatus, 0,0015 mg

u_b^2 arvutatakse valemiga järgmise valemiga (14):

$$u_b^2 = [m_{cr} \frac{(\rho_r - \rho_t)}{\rho_r \rho_t}]^2 * u(\rho_a) + [m_{cr}(\rho_a - \rho_0)]^2 * \frac{u^2(\rho_t)}{\rho_t^4} + m_{cr}^2(\rho_a - \rho_0) * [(\rho_a - \rho_0) - 2(\rho_{a1} - \rho_0)] * \frac{u^2(\rho_r)}{\rho_r^4} \quad (14) \text{ (OIML D28, 2004),}$$

kus m_{cr} on etalonvihtide mass kalibreerimistunnistusel 250,000 g

ρ_r on vihtide mass kalibreerimistunnistusel 8009,922 kg·m⁻³

ρ_t on sukeldatava keha tihedus, 2527,7 kg·m⁻³

ρ_a on õhutihedus komparaatoriga mõõtmise hetkel, 1,2039 kg·m⁻³

ρ_0 on standard õhutihedus, 1,2 kg·m⁻³

$u(\rho_t)$ on sukeldatava keha tiheduse määramatus, kuna antud töös saadi tihedus leppelise massi kaudu, siis anname hinnanguliselt tiheduse määramatuseks 2,5 kg·m⁻³

$u(\rho_a)$ on õhetiheduse mõõtmise määramatus Klimet A30 seadmega, 0,0002 kg·m⁻³

ρ_{a1} on õhutihedus etalonvihtide kalibreerimise hetkel 1,1925 kg·m⁻³

$u(\rho_r)$ on etalonvihi tiheduse määramatus. 0,08 kg·m⁻³

Sisestades arvud valemisse (14) saame:

$$u_b^2 = [0,2500000 \frac{(8009,922 - 2527,7)}{2527,7 * 8009,922}]^2 * 0,0002 + [0,2500000(1,2039 - 1,2)]^2 * \frac{2,5^2}{2527,7^4} + 0,2500000^2(1,2039 - 1,2) * [(1,2039 - 1,2) - 2(1,1925 - 1,2)] * \frac{0,08^2}{8009,922^4} = 9,16 * 10^{-13}$$

Sisestades väärtused valemisse (13) saame:

$$u_c(m_c) = \sqrt{3,0 * 10^{-9^2} + 2,0 * 10^{-8^2} + 9,6 * 10^{-13} + 1,5 * 10^{-9^2}} = 9,8 * 10^{-7}$$

Sukeldatava keha leppelise massi määramatus saadi 9,8*10⁻⁷ kg.

Sukeldatava keha tiheduse ρ_t määramatus määrati hinnanguliselt 2,5 kg·m⁻³

Sukeldatava keha füüsikaline mass saadi valemiga (10), võttes selle mõõtemudeliks, leiame tundlikkuse teguri leppelise massi puhul, kasutades valemit (11) saame:

$$\frac{\partial m}{\partial m_c} = \frac{1 - \rho_0 / \rho_r}{1 - \rho_0 / \rho_t} * u(m_c)$$

Sisestades arvud valemisse saame:

$$\frac{\partial m}{\partial m_c} = \frac{1-1,2/8009,922}{1-1,2/2527,7} * 9,67 * 10^{-7} = 9,67 * 10^{-7}$$

Analoogselt saame sukeldatava keha tiheduse tundlikkuse teguri:

$$\frac{\partial m}{\partial \rho_t} = m_c * \frac{\rho_0 * (\rho_0 - \rho_r)}{\rho_r * (\rho_t - \rho_0)^2} * u(\rho_t)$$

Sisestades arvud valemisse saame:

$$\frac{\partial m}{\partial \rho_t} = 0,2590041 * \frac{1,2 * (1,2 - 8009,922)}{8009,922 * (2527,7 - 1,2)^2} * 2,5 = -1,22 * 10^{-7}$$

Analoogselt saame etalonvihi tiheduse tundlikkuse teguri:

$$\frac{\partial m}{\partial \rho_r} = m_c * \frac{\rho_0 * \rho_t}{\rho_r^2 * (\rho_0 - \rho_t)} * u(\rho_r)$$

Sisestades kalibreerimistunnistuselt etalonvihtide tiheduse määramatuse ja teised vastavad väärtused saame:

$$\frac{\partial m}{\partial \rho_r} = 0,2590041 * \frac{1,2 * 2527,7}{8009,922^2 * (1,2 - 2527,7)} * 0,08 = -3,88 * 10^{-10}$$

Kasutades valemit (12) liitmääramatuse $u(m_s)$ arvutamiseks, saame:

$$u(m_s) = \sqrt{9,67 * 10^{-7}^2 + (-1,22 * 10^{-7})^2 + (-3,88 * 10^{-10})^2} = 9,88 * 10^{-7}$$

Sukeldava keha füüsikalise massi määramatus $u(m_s)$ arvutati $9,88 * 10^{-7}$ kg

Kasutades valemit (11), et leida tundlikkuse tegur valemile (1) saame hüdrostaatilise kaalumise mudeli puhul:

$$\frac{\partial \rho_L}{\partial m_s} = \frac{1}{V_S}$$

millest jäeldub sukeldatava keha füüsikalise massi määramatus, valem (14):

$$U_0(m_s) = \frac{1}{V_S} * u(m_s) \quad (14)$$

Sisestades väärtused destilleeritud vee mõõtmisel saame ja $u(m_s)$ standardmääramatuse 0,00335 mg saame:

$$U_0(m_s) = \frac{1}{0,0001025164 \text{ m}^3} * 9,88 * 10^{-7} \text{ kg} = 9,64 * 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Sukeldatava keha ruumala mõõdeti keskmise läbimõõdu kaudu arvestades määramatust 0,004 mm. Selleks, et arvutada ruumala mõõtemääramatus kasutades läbimõõtusid, tuleb kera ruumala valemist võtta osatuletis vastavalt valemile (11):

$$\frac{\partial V}{\partial d} = \frac{4}{3} * \pi * 3 * \frac{d^2}{8}$$

$$\frac{\partial V}{\partial d} = \frac{4}{3} * \pi * 3 * \frac{d^2}{8}$$

Saame valemi (15), mille järgi arvutada ruumala standardmääramatust

$$u(V_s) = \frac{1}{2} * \pi * \frac{d^2}{8} * u(d), \quad (15)$$

kus $u(d)$ on läbimõõdu mõõtemääramatus.

Sisestades arvud valemisse saame:

$$u(V_s) = \frac{1}{2} * \pi * \frac{58,0673^2}{8} * 0,004 = 2,6482 \text{ mm}^3$$

Teisendades millimeetrid meetriteks saame:

$$u(V_s) = \frac{2,6482}{1000*1000*1000} = 2,648*10^{-9} \text{ m}^3$$

Selleks, et saada ruumala määramatuse panus võetakse jällegi osatuletis vastavalt valemile (11):

$$\frac{\partial \rho_L}{\partial V_s} = \frac{m_s - m_s^a}{V_s^2},$$

millest järeldub valem (16), mille abil saab arvutada ruumala mõõtemääramatuse panust:

$$u(\rho_L) = \frac{m_s - m_s^a}{V_s^2} * u(V_s) \quad (16)$$

Sisestades arvud valemisse saame:

$$u(\rho_L) = \frac{0,2590883 \text{ kg} - 0,1567349 \text{ kg}}{0,0001025164^2 \text{ m}^6} * 2,648 * 10^{-9} \text{ m}^3 = 0,02579 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Temperatuuri määramatuse panuse saab arvutada teades puhta vee tiheduse sõltuvust temperatuurist. Kasutatud termomeeter on kalibreeritud piirkonnas (0 ... 50) °C ning mõõtmiste mõõtemääramatuseks on 0,02 °C.

Vee tihedus temperatuuril 19,4 °C on 0,9983282 g·cm⁻³ ja temperatuuril 19,5 °C on 0,9983081 g·cm⁻³ (Lide, 2009). Seega saab 0,1 °C muutuse korral arvutada tiheduse muutuse järgnevalt:

$$0,9983282 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} - 0,9983081 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} = 0,0000201 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

Väljendades tihedust SI ühikutes saame:

$$\frac{1000 \cdot 1000 \cdot 0,00002 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}}{1000} = 0,02 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

Kuna vedeliku temperatuuri mõõtmise mõõtemääramatus on 0,02 °C, siis tuleb jagada eelnevalt saadud vastus viiega:

$$0,02 \text{ kg m}^{-3} / 5 = 0,004 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

Õhu tiheduse mõõtmise määramatuse panuse saab arvutada järgmiselt sukeldatava keha näilise massi kaudu, vaadates kui suur erinevus saadakse lisades arvutuses suurima määramatuse. Vastavalt valemile (2) saame:

$$\Delta m_s^a = W_{Snäit} \left(1 - \frac{\rho_A}{8009} \right) - W_{Snäit} \left(1 - \frac{\rho_A - u(\rho_A)}{8009} \right)$$

Asendades destilleeritud vee katsetest tulemused ja õhu tiheduse standardmääramatuse 0,0004 kg·m⁻³ saame:

$$\Delta m_s^a = 0,1567583 \text{ kg} * \left(1 - \frac{1,1954}{8009} \right) - 0,1567583 \text{ kg} * \left(1 - \frac{1,1954 + 0,0004}{8009} \right)$$

$$= 0,156759599 \text{ kg} - 0,15675951 \text{ kg} = 7,83 \cdot 10^{-9} \text{ kg}$$

Määramatuse panuse arvutuseks vaatame palju muutub vedeliku tihedus antud sukeldatava keha näilise massi muutuse asendades valemisse (1), saame:

$$u_0(\rho_A) = 998,410 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} - \frac{0,2590883 \text{ kg} - 0,1567349 \text{ kg} - 7,83 \cdot 10^{-9} \text{ kg}}{0,0001025164 \text{ m}^3} = 0,000066 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

Vedeliku kokkusurutavuse mõju ei hinnatud, kuna tegemist on samuti vee tiheduse mõõtmisega, siis kasutati sama määramatuse komponenti, mis oli toodud välja (Wolf, Furtado, 2016)

Määramatuse arvutuses tuleb arvesse võtta mõõtetulemuste hajuvus, lahutades katsete suurima väärtuse väikseimaist saame:

$$156,7588 \text{ g} - 156,7576 \text{ g} = 0,0012 \text{ g} = 0,0012 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$$

Arvutame palju muutuks vedeliku tihedus halvimal juhul:

$$U_{Korduvus} = 998,410 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} - \frac{0,2590883 \text{ kg} - 0,1567349 \text{ kg} - 0,0000012 \text{ kg}}{0,0001025164 \text{ m}^3} = 0,012 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

Asendades määramatuse komponendid valemisse (12) saame kogu meetodika liitmääramatuse:

$$u(y) = \sqrt{9,64^2 + 25,79^2 + 2^2 + 0,066^2 + 0,540^2 + 12^2} = 30,1 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 = 0,0301$$

Korrutame katteteguriga ($k = 2$), et saada laiendmääramatus $U(\rho_L)$

$$U(\rho_L) = 0,0301 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} * 2 = 0,0602 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

Destilleeritud vee puhul saadi mõõtemääramatuseks $0,06 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Ülevaate saamiseks kõik määramatuse komponendid on esitatud tabelis 14.

Tabel 14. Mõõtemääramatuse komponendid destilleeritud vee mõõtmise puhul

Füüsikaline suurus	Väärtus	Jaotis	Standardmääramatus	Määramatuse panus $10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$
Sukeldatava keha füüsikaline mass	258,0883 g	Normaal	0,98 mg	9,64
Sukeldatava keha ruumala	$102,5164 \text{ cm}^{-3}$	Normaal	$2,648 \text{ mm}^3$	25,79
Temperatuur	$19,42 \text{ }^\circ\text{C}$	Ristkülik	0,02 K	2
Õhu tihedus	$1,1954 \text{ kg m}^{-3}$		$0,0004 \text{ kg m}^{-3}$	0,066
Vedeliku kokkusurutavus	0 mbar^{-1}	Ristkülik	$2,61 \cdot 10^{-9}$	0,540
Korratavus	0 g	Ristkülik	$0,012 \text{ kg m}^{-3}$	12,0

4.1 n-heptaani tiheduse mõõtmise määramatus

Analoogselt veele arvutati n-heptaani (2 katse alusel) tiheduse mõõtmistele määramatus. Kuna sukeldava keha füüsikalise massi mõõtmisel jäävad parameetrid samaks, võib võtta sama tulemuse, mis veega mõõtmisel. Standardmääramatus 0,98 mg ja määramatuse panus $0,0964 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Ruumala määramatuse $u(V_s)$ saab võtta vee mõõtmistest, kuid määramatuse panus arvutatakse uuesti asendades arvud n-heptaani katsest 2 kasutades valemit (11) saame:

$$u(\rho_L) = \frac{0,2590883 \text{ kg} - 0,1889527 \text{ kg}}{0,0001025164^2 \text{ m}^3} * 2,648 * 10^{-9} \text{ m}^3 = 0,0177 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

n-heptaani tiheduse temperatuuri sõltuvust mõõdeti tugietaloniga DMA 5000M nr 82359748. (lisa Joonis L4). Temperatuuril $19,500 \text{ }^\circ\text{C}$ mõõdeti n-heptaani tiheduseks $684,253 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ja temperatuuril $19,999$ mõõdeti n-heptaani tiheduseks $683,829 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Kuna sõltuvus on lineaarne siis saab arvutada temperatuuri määramatuse panuse tiheduse mõõtmisele analoogselt destilleeritud vee arvutuse puhul:

$$684,253 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} - 683,829 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} = 0,424 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

Tiheduse muutub $0,424 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, kui temperatuur muutub $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Muutuse saamiseks $0,02 \text{ }^\circ\text{C}$ korral tuleb jagada 25-ga.

$$0,424 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} / 25 = 0,01696 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} = 0,017 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

Vedeliku kokkusurutavust n-heptaani puhul ei hinnatud, kasutati sama standardmääramatust, mis destilleeritud vee puhul.

Mõõtmiste korratavust arvutatakse analoogselt nagu vee puhul, saame:

$$0,1889807 \text{ kg} - 0,1889703 \text{ kg} = 0,0000004 \text{ kg}$$

$$684,147 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} - \frac{0,2590883 \text{ kg} - 0,1889527 \text{ kg} - 0,0000004 \text{ kg}}{0,0001025164 \text{ m}^3} = 0,01061 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

Arvutades liitmääramatuse $u(y)$ kasutades valemit (12) saame:

$$u(y) = \sqrt{9,64^2 + 17,7^2 + 1,7^2 + 0,066^2 + 0,54^2 + 10,6^2} = 22,8 * 10^{-3} * 1000 = 0,0228 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

Korrutades katteteguriga ($k = 2$) saame laiendmõõtemääramatuse:

$$0,0228 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} * 2 = 0,0456 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} = 0,046 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

Määramatuse komponendid on esitatud tabelis 15.

Tabel 15. Mõõtemääramatuse komponendid n-heptaani mõõtmise puhul

Füüsikaline suurus	Väärtus	Jaotis	Standardmääramatus	Määramatuse panus $10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$
Sukeldatava keha füüsikaline mass	258,0883 g	Normaal	0,98 mg	9,64
Sukeldatava keha ruumala	$102,5166 \text{ cm}^{-3}$	Normaal	$2,648 \text{ mm}^3$	17,7
Temperatuur	$19,65 \text{ }^\circ\text{C}$	Ristkülik	0,02 K	2
Õhu tihedus	$1,1954 \text{ kg m}^{-3}$		$0,0004 \text{ kg m}^{-3}$	0,066
Vedeliku kokkusurutavus	0 mbar^{-1}	Ristkülik	$2,61 \cdot 10^{-9}$	0,540
Korratavus	0 g	Ristkülik	$0,012 \text{ kg m}^{-3}$	10,6

4.2 Tulemuste analüüs ja järelendus

Magistritöö käigus valmistati olemasolevate vahenditega pilootseade, mida saab tulevikus edasi arendada. Koostati põhjalik ülevaade paljude parameetrite kohta, mis mõjutavad hüdrostaatilise kaalumise täpsust ning detailne kirjeldus määramatuse arvutuse kohta. Antud töös ei käsitletud majanduslikke aspekte, enne kui pilootseadet edasi arendada, tuleks kindlasti uurida antud seadme ehitamise maksumust ja selle tasuvust.

Analüüsidest mõõtemääramatuse arvutust nii destilleeritud vee kui n-heptaani katse puhul on näha, et kaks kõige suuremat komponenti on ruumala mõõtmisel tekkinud komponent ja korduvuse komponent, mis on tingitud hüdrostaatilisel kaalumisel näidu hajumisest. Kusjuures, ruumala määramatuse komponent muutub väiksemaks, mida väiksem on vahe sukeldatava keha füüsikalise massi ja näilise massi vahel. Kui kasutada meetodit vedeliku tiheduse määramiseks, mille tihedus on suurem kui $1200 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ tuleks arvutatud laiendmõõtemääramatus veelgi suurem.

Selliselt sfääri geomeetriliselt mõõtes ei saa piisavalt täpset tulemust, et konkureerida turul olevate etalonainetega, mille laiendmõõtemääramatus on $0,02 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Väiksema laiendmääramatuse saamiseks tuleb teha hüdrostaatilise kaalumise meetodika juures mõned parandused. Sfääri ruumala tuleks lasta mõõta välisel metroloogia asutusel, kus saadakse täpsem tulemus, või ehitada üles uus meetodika ruumala täpsemaks mõõtmiseks kohapeal. Samuti leiti sfääri füüsikaline mass sfääri tiheduse kaudu, mis saadi hüdrostaatiliselt sfääri kaaludes. Sõltumatu ja usaldusväärsema meetodika jaoks tuleks sarnaselt ruumalale tellida seda teenusena sisse või ehitada parem süsteem kohapeal.

Hüdrostaatilisel kaalumisel oli näha, et kasutatud riputi süsteemi saaks parandada. Riputi kolm toetuspunkti ei olnud ühtlaselt jaotatud, klaaskera asetamisel riputile jäi riputi natukene kaldu, kasutada tuleks riputit, mis jääks kaalumise hetkel vertikaalseks. Veel saaks parandada tõstemehhanismi, mis võiks olla täielikult automatiseeritud. Sellise süsteemi puhul saaks nullida kaalu näitu stabiilsemas olukorras, tõstemehhanismi käega üleval hoides muutus mõõtmiste hetkel temperatuur umbes $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ning samuti vedelik natukene liikus nullimise hetkel. Tihedus etalonvedelikele antakse tavaliselt tihedused kolmes temperatuuripunktis, näiteks $(15,0; 20,0; 25,0) \text{ }^\circ\text{C}$. Selleks tuleks asetada terve süsteem vedelik termostaati, et tekitada mõõtmiste hetkeks sobiv keskkond. Hüdrostaatilise kaalumise ajal märgati vedelikus hõljuvaid tolmu osakesi, sellepärast peaks olema terve süsteem suletud, et stabiliseerumise ja mõõtmise hetkel vedelik ei määrduks. Töös kasutatud süsteemi puhul ei asetsenud riputi koos klaaskeraga täiesti vedeliku keskel ruumi puuduse tõttu, mis ei ole ideaalne.

Hüdrostaatilise kaalumise saadud tulemused on esitatud tabelis 16 pöördosmoosi ja filtritega puhastatud veele määramatuse arvutust ei tehtud, kuna tegemist on puhta vee mõõtmisega omistati sama mõõtemääramatus, mis destilleeritud veele.

Tabel 16. Hüdrostaatilise kaalumise mõõtetulemused.

Mõõdetav vedelik	Temperatuur, °C	Tihedus, kg m ⁻³	Mõõtemääramatus, kg m ⁻³
Destilleeritud vesi	19,42	998,41	0,06
Pöördosmoosi ja filtritega puhastatud vesi	19,93	998,31	0,06
n-heptaan	19,65	684,09	0,05

KOKKUVÕTE

Käesolevas töös kirjeldatakse metroloogia haru, tiheduse mõõtmine ja sellega seotud kirjanduse ülevaade. Printsibid, mille kaudu leitakse tiheduse absoluutne väärtus, kuidas leitakse tiheduse ühikule $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ jälgitavus SI põhiühikute kaudu. AS Metrosert osutab tihedusmõõturite kalibreerimise teenust Eestis erinevatele ettevõtetele, väiksema mõõtemääramatusega kalibreerimise teostamiseks on vaja täpsemat tiheduse tugietaloni.

Antud magistritöös käsitleti metroloogia termineid, metroloogia ajalugu, tiheduse etalonide ajalugu, tiheduse mõõtmise olulisus nii sotsiaalselt kui teaduslikult, hüdrostaatilise kaalumise põhimõtte, hüdrostaatilise kaalumise seadme ülesehitus ja sellega seonduvad olulised komponendid, sukeldatava keha geomeetriliste parameetrite mõõtmist koordinaatmõõtemasinaga (CMM), sukeldatava keha füüsikalise ja leppelise massi mõõtmist ning hüdrostaatilise kaalumise meetodikat. Oluline osa tööst on kõikide eelnevalt mainitud mõõtmiste määramatuse hinnang. Hüdrostaatilise kaalumise meetodiga määrati vedeliku tihedus destilleeritud veele, pöördosmoosi ja filtritega puhastatud veele ning n-heptaanile.

Hüdrostaatilise kaalumise oluliseks etaloniks on sukeldatav keha, mis antud töös oli klaaskera. Klaaskera ruumalaks määrati läbimõõtude mõõtmise kaudu, tulemuseks saadi ruumala $1,025164\cdot 10^{-4} \text{ m}^3$, mõõtemääramatusega $2,648\cdot 10^{-9} \text{ m}^3$. Sukeldatava keha ruumala määramatuse komponent osutus suurimaks teostatud katsete puhul. Klaaskera füüsikaline mass määrati tema leppelise massi ja destilleeritud vee tiheduse kaudu. Klaaskera leppeline mass määrati komparaatoriga võrdluses etalonvihtidega ning füüsikaline mass määrati hüdrostaatilise kaalumise teel, mis on üheks puuduseks antud töö puhul. Keha füüsikaline mass tuleks määrata meetodil, mis ei hõlma hüdrostaatilist kaalumist või tellida teenusena teiselt riiklikult metroloogia instituudilt, kus teostatakse hüdrostaatilist kaalumist juba oluliselt väiksema mõõtemääramatusega. Klaaskera füüsikaliseks massiks saadi 259,0883 g, mõõtemääramatusega 0,98 mg.

Hüdrostaatilise kaalumise teel määrati destilleeritud vee tiheduseks $998,41 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, temperatuuril $19,42 \text{ }^\circ\text{C}$, laiendmääramatusega ($k = 2$) $0,06 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Pöördosmoosi ja filtritega puhastatud vee tiheduseks temperatuuril $19,93 \text{ }^\circ\text{C}$ määrati $998,31 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, millele eraldi määramatuse hinnangut ei antud, kuna erinevus destilleeritud veega tuleks tõenäoliselt minimaalne. n-Heptaan tiheduseks temperatuuril $19,65 \text{ }^\circ\text{C}$ määrati $684,09 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, laiendmääramatusega ($k = 2$) $0,05 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Meetodika kontrollimiseks teostati võrdlus kasutusel oleva tiheduse tugietaloniga, mille vedelike tiheduse

mõõtmise laiendmääramatus on $0,09 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Suurim erinevus tulemustes oli pöördosmoosi ja filtritega puhastatud vee puhul, $0,096 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Võttes arvesse hüdrostaatilise kaalumise laiendmääramatust ning tiheduse tugietaloni laiendmääramatust, võib lugeda meetodi kontrollituks.

Suurimad mõõtemääramatuse komponendid olid klaaskera sukeldava keha ruumala määramisest tingitud ning hüdrostaatilise kaalumise korduvuse komponent. Klaaskera ruumala määramiseks peaks kasutama muud meetodikat või tellima teenusena mõnelt teiselt riiklikult metroloogia instituudilt. Väiksema mõõtemääramatuse saamiseks tuleks kogu süsteem paigutada vedelik termostaati ning automatiseerida tõstemehhanism. Etalonainetele määratakse tavaliselt tihedus mitmel temperatuuril, mida saaks samuti teha vedelik termostaadi abil. Vältimaks vedeliku määrdumist, hüdrostaatiline kaalumise seade peaks olema suletud, antud töös temperatuuri stabiliseerumise ning hüdrostaatilise kaalumise ajal oli anum avatud. Korduvuse komponenti saab veel vähendada kasutades riputit, mille kolm toetuspunkti on ühtlasemalt jaotatud.

Magistritöö käigus valmistati olemasolevate vahenditega pilootseade, mida saab tulevikus edasi arendada. Koostati põhjalik ülevaade paljude parameetrite kohta, mis mõjutavad hüdrostaatilise kaalumise täpsust ning detailne kirjeldus määramatuse arvutuse kohta. Antud töös ei käsitletud majanduslikke aspekte, enne kui pilootseadet edasi arendada, tuleks kindlasti uurida antud seadme ehitamise maksumust ja selle tasuvust.

ABSTRACT

In this thesis a branch of metrology is described, density measurement and review of related literature are presented. Principles on how absolute value of density is determined and how density unit $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ is traceable to SI base units. AS Metrosert provides density meter calibration service to various companies in Estonia; to provide this service with smaller measurement uncertainty, a more accurate reference standard is necessary.

Terms of metrology, history of metrology, history of density standards, importance of density measurement both socially and scientifically, principles of hydrostatic weighing, design of hydrostatic weighing equipment and related essential components, measuring geometrical parameters of the sinker with a coordinate measuring device, measuring the conventional mass and mass of the sinker and hydrostatic weighing method were disserted. Density of distilled water, water purified by reverse osmosis and filters and n-heptane were measured by hydrostatic weighing method.

An important standard for hydrostatic weighing is the sinker, in this study a glass sphere was used. The volume of the glass sphere was determined by measuring the diameters, resulting in a volume of $1,025164\cdot 10^{-4} \text{ m}^{-3}$ with a measurement uncertainty of $2,684\cdot 10^{-9} \text{ m}^{-3}$. Uncertainty component of volume of the sinker has the largest influence on the measurement uncertainty. Mass of the sinker was determined by its conventional mass and the density of distilled water. The conventional mass of the sinker was determined by comparison with a comparator and standard weights. Mass of the sinker was determined by hydrostatic weighing, which is one of the disadvantages of this study. Mass of the sinker should be determined by a method that does not involve hydrostatic weighing or should be measured by another National Metrology Institute, where hydrostatic weighing method gives a smaller uncertainty of measurement. Mass of the sinker was determined to be 259,0883 g, with an uncertainty of 0,98 mg.

The density of distilled water was determined to be $998,41 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, at $19,42 \text{ }^\circ\text{C}$, with an expanded uncertainty ($k = 2$) of $0,06 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. The density of water purified by reverse osmosis and filters at $19,93 \text{ }^\circ\text{C}$, was determined to be $998,31 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, for which no separate uncertainty assessment was given, as the difference with distilled water would probably be minimal. The density of n-heptane at $19,65 \text{ }^\circ\text{C}$ was determined to be $684,09 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, with an expanded uncertainty ($k = 2$) of $0,05 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. To verify the method, a comparison was made with an existing density reference standard with an expanded uncertainty of $0,09 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ for measuring density of liquids. The largest

difference in the results was for water purified with reverse osmosis and filters, $0,096 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Given the expanded uncertainty of the hydrostatic weighing and the expanded uncertainty of the density reference standard, the method was verified.

The largest components of the measurement uncertainty were due to the determination of the volume of the sinker and the reproducibility of the hydrostatic weighing. To determine the volume of the sinker, another method should be used, or the volume of the sinker should be determined by another National Metrology Institute with a smaller uncertainty. To reduce measurement uncertainty, the entire system should be placed in a liquid thermostat and the manipulator should be automated. For density reference liquids, the density is usually determined at several temperatures, which would be possible with a liquid thermostat. To prevent contamination of the liquid, the hydrostatic weighing device should be a closed system, the vessel with test liquid was open during temperature stabilization and during hydrostatic weighing. Reproducibility component can be reduced by using a suspension, which has a more even distribution of three support points.

In this master's thesis, a pilot device was developed by means of the available resources, which can be further developed in the future. A comprehensive overview of many parameters affecting the accuracy of hydrostatic weighing and a detailed description of the uncertainty calculation were provided. The economic aspects were not addressed in this thesis. Before developing the device further, the cost of building this device and its cost-effectiveness should be examined.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- Conventional value of the result of weighing in air. (2008) International document, OIML D 28 Edition 2004 (E).
- Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement. First edition. (2008). JCGM 100:2008, GUM 1995 with minor corrections.
- Fujii, K. (2006). Precision density measurements of solid materials by hydrostatic weighing. – *Measurement Science and Technology, Vol. 17, No. 10*.
- Fujii, K. (2008). A new density standard replaced from water. – *Synthesiology – English edition Vol.1 No.3 (2009)*, 187-198.
- Fujii, K. (2004). Present state of the solid and liquid density standards. – *Metrologia 41* (2004).
- Furtado A., Wolf, H. (2016). Guideline on liquid density measurement using a hydrostatic weighing apparatus. – *Euramet Technical Guide No. 3 Version 1 (03/2016)*
- General requirements for the competence of reference material producers. (2016). ISO:17034:2016.
- Guidelines on the Determination of Uncertainty in Gravimetric Volume Calibration. (2018). EURAMET Calibration Guide No. 19, Version 3.0.
- Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition. (2009-2010). David R. Lide. CRC Press.
- Laaneots, R., Mathiesen, O., Riim, J. (2012) Metrologia, õpik kõrgkoolidele. TTÜ kirjastus, Tallinn 2012.
- McLinden, M. O., Splett, J. D. (2008) A Liquid Density Standard Over Wide Ranges of Temperature and Pressure Based on Toluene. – *Journal of Research (NIST JRES), Volume 113*.
- Mõõteseadus. (Vastu võetud 09.05.2018, viimati jõustunud 01.01.2019). – Elektrooniline Riigi Teataja [WWW]
<https://www.riigiteataja.ee/akt/112122018057> (11.05.2021)
- Quinn, T. (2017). Greetings by Terry Quinn. – *EURAMET 30 years of collaboration in European metrology 1987-2017*. Euramet e.V 2017.
- Välisministeeriumi teadaanne. (Avaldamismärge 18.02.2021). – Elektrooniline Riigi Teataja [WWW]
<https://www.riigiteataja.ee/akt/218022021001> (07.03.2021)
- Weights of classes E₁, E₂, F₁, F₂, M₁, M₁₋₂, M₂, M₂₋₃ and M₃. Part 1: Metrological and technical requirements. (2004). International recommendation, OIML R 111-1 Edition 2004 (E).

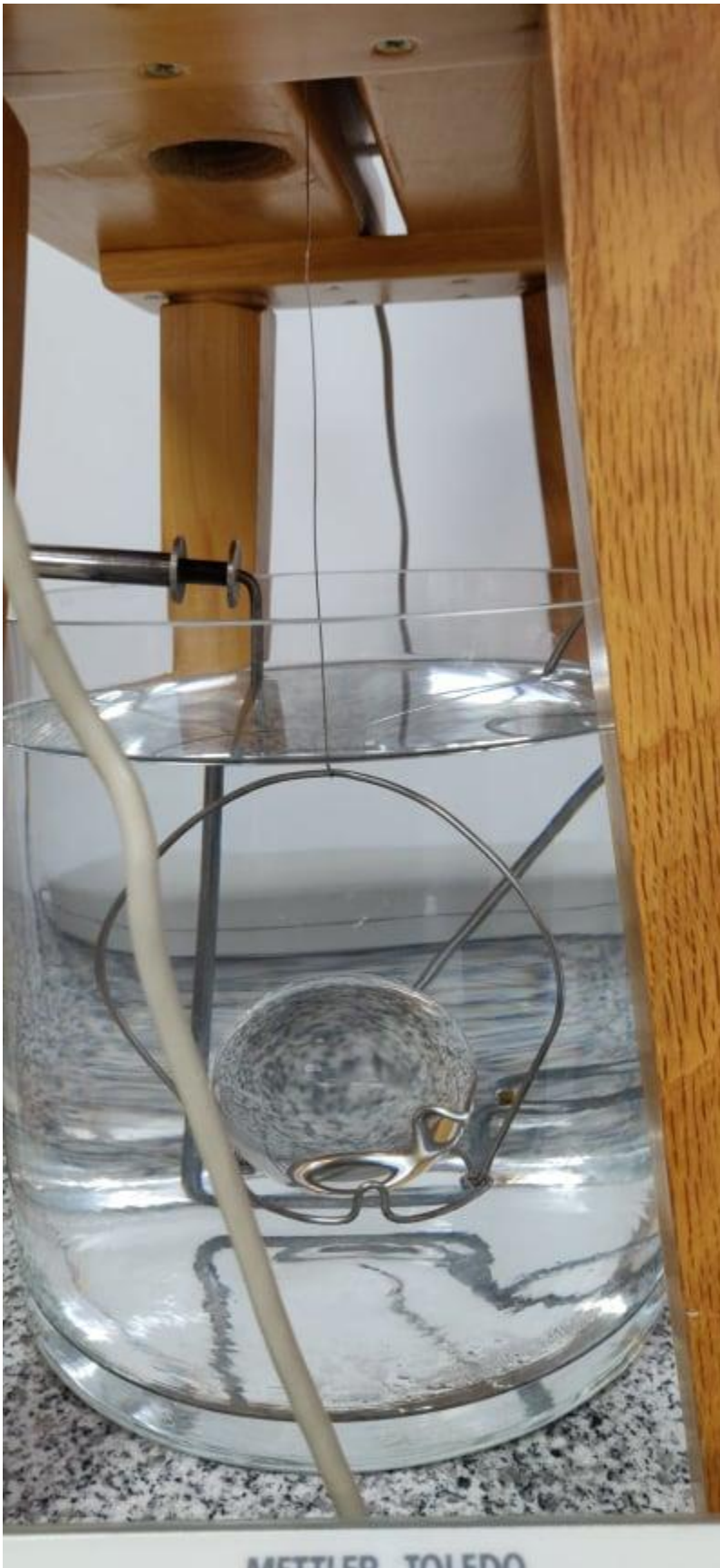
LISAD



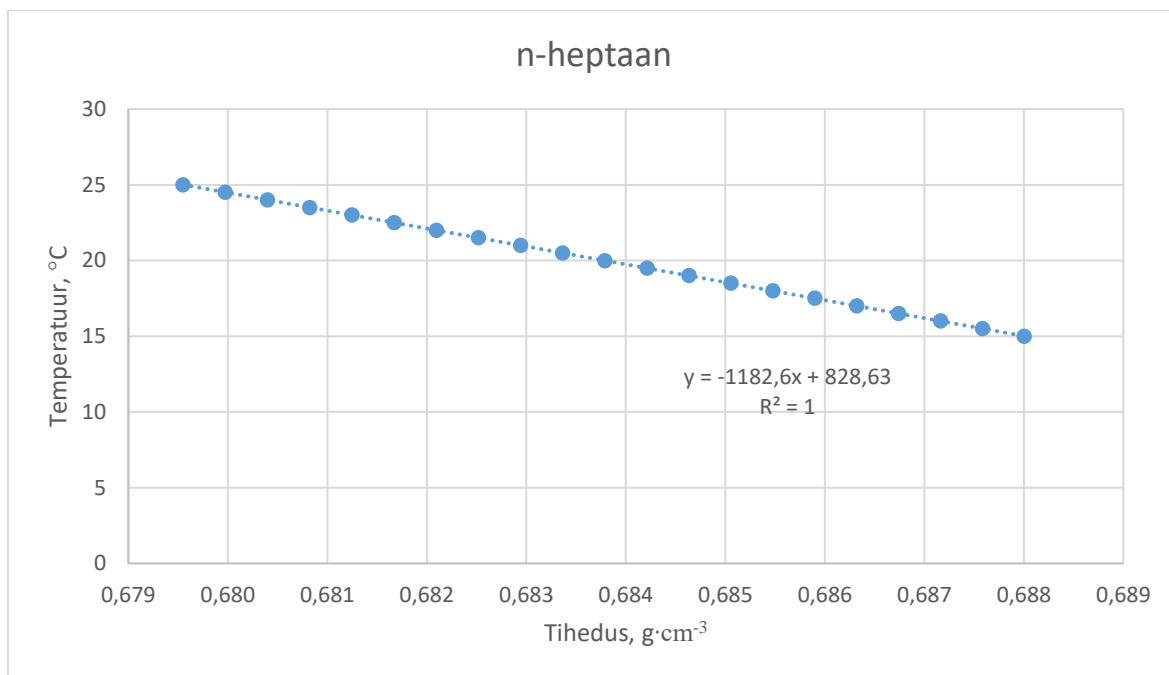
Joonis L1. Klaaskera riputi



Joonis L2. Tõstemehhanism ja riputi



Joonis L3. Seadme ülesehitus



Joonis L4. n-Heptaani tiheduse ja temperatuuri sõltuvus