

SUYUN ÜÇLÜ NOKTASI SICAKLIĞINA KİRLİLİĞİN ETKİSİ

Ali UYTUN*
Murat KALEMCİ

TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü PK. 54 41470 Gebze/KOCAELİ
Tel: 0262 679 50 00
E-Mail*: ali.uytun@tubitak.gov.tr

ÖZET

Uluslararası Birimler Sisteminin 7 temel biriminden biri olan Kelvin (K) termodinamik sıcaklığına ait temel ölçü birimidir. Kelvin, suyun üçlü noktasının Termodinamik sıcaklığının 273,16 da biridir. Sıcaklık Ölçümlerinin bir standarda bağlanması için Uluslararası anlaşmayla (IPTS-48) bir T mutlak sıcaklık değeri kabul edilmiştir. Suyun üçlü noktası adı verilen bu sabit değer suyun üç fazının (katı, sıvı, gaz) dengede olduğu sıcaklık olarak tanımlanır. (4,58 mmHg ve 0,01 °C)

TÜBİTAK UME'de suyun üçlü nokta hücresi prototip yapım çalışması ilk olarak 1987 yılında başlanmıştır. Şimdiye kadar yapılan TÜBİTAK UME suyun üçlü noktası hücreleri Uluslararası karşılaştırmalara girmiş olup, iyi bir seviyeye ulaşmıştır. Bu bildiride, EMRP projesi olarak yürütülen, suyun üçlü noktası sıcaklığına kirliliğin etkisi kapsamında yapılan çalışmalar ve şu ana kadar değerlendirilen sonuçlar anlatılmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kelvin, Suyun Üçlü Noktası, Kirlilik, EMRP

1. Giriş

Suyun üçlü noktasının sıcaklığı; saf suyun, buzun ve buharın termal dengede bulunduğu sıcaklıktır. Suyun üçlü noktası (SÜN), 1990 Uluslararası Sıcaklık Ölçeği'nin (ITS-90) temel olarak tanımlanmış sabit noktasıdır. Aynı zamanda Kelvin Termodinamik Sıcaklık Ölçeğinde de tanımlanmış noktalardan biridir. Bu sıcaklık ITS-90 ölçeğinde 0.01°C, Kelvin Termodinamik Sıcaklık Ölçeğinde 273.16 K olarak kabul edilmiştir [1]. Suyun Üçlü Noktası faz diyagramı ile açıklanır. Faz; sıcaklık, basınç, yoğunluk, derişim, kırılma indisi ve dielektrik sabiti gibi özelliklerin her yerde aynı bölgelere denir.

Suyun üçlü noktası sıcaklık hücresinin, ITS-90 ölçeğine uygun olarak sıcaklık ölçümleri yapmak için, bulunması gerek şarttır. Bundan dolayı, TÜBİTAK UME suyun üçlü nokta hücresi prototip yapım çalışmasına ilk olarak 1987 yılında başlamıştır [2]. Suyun üçlü noktası sıcaklık hücresinin yanlış olarak oluşturulması ve/veya ölçülmesi bütün ölçek üzerindeki sonuçları etkilemektedir. Suyun üçlü noktası sıcaklık değeri, üretilen camın yapısı, temizliği, suyun yapısı ve kirliliğine bağlıdır [3].

Suyun üçlü noktası hücresi yapımında, borsilika ve/veya payreks cam kullanılmaktadır. Kullanılan camların, kimyasal temizliklerinin yapılması, tavlama ve kızgın buhardan geçirme işlemleri ile doluma hazır duruma getirilmesi gerekmektedir. Temizlik esnasında su ile tepkimeye girecek hiçbir kirlenici kalmamasına dikkat edilmelidir.

Suyun üçlü noktası dolumunda kullanılan su, ITS-90 da tanımlanmış okyanus suyuna yakın değerlerde bir su olmalıdır. Bu suyun özellikleri aşağıda Tablo 1 de verilmiştir.

Kaynak	Bileşim
Okyanus suyu	^{17}O ; 0,04 mol/100 mol ^{16}O ^{18}O ; 0,2 mol/100 mol ^{16}O ^2H ; 0,016 mol/100 mol ^1H
Kıta Suyu	^2H ; 0,015 mol/100 mol ^1H
Kutup suyu	^2H ; 0,015 mol/100 mol ^1H

Tablo 1 Suyun üçlü noktası suyunun kimyasal yapısı

Suyun içindeki döteryum ve oksijen miktarının, suyun üçlü noktası sıcaklık değerini etkilediği bilinmektedir. Bu yüzden suyun üçlü noktası dolusunda kullanılan suyun döteryum ve oksijen miktarları belirlenmiş ve ideal suya göre düzeltme değeri belirlenmiştir[4].

Ayrıca su içerisindeki kirleticilerin sıcaklık değerlerini aşağıya çektiği bilinmektedir. Bu kapsamda suyun üçlü noktası dolusunda kullanılan suyun üçlü noktası hücrelerine bu kirleticilerin etkisinin araştırılması için EMRP NOTED projesi kapsamında bir çalışma başlatılmıştır. Bu projede, Hollanda (VSL), Belçika (SMD) ve Türkiye (TÜBİTAK UME) suyun üçlü noktası sıcaklığına kirliliğin etkisi konusunda birlikte çalışmaktadırlar.

Bu kapsamda TÜBİTAK UME;

1. İçerisinde kirletici olmayan hücre yapımı (sıfır hücre) ve ölçümü,
2. İçerisine bilinen miktarda kirletici koymak için dolum sistemini revize etmek,
3. İçerisinde 1 $\mu\text{mol/mol}$ Silisyum (Si), Bor (B), Sodyum (Na), Potasyum (K) bulduran dört adet hücre yapımını gerçekleştirmek,
4. Bu hücrelerin sıfır hücre ile karşılaştırılması ve değerlendirilmesi, çalışmalarını yürütmektedir.

2. Suyun Üçlü Noktası Hücreleri Yapımı

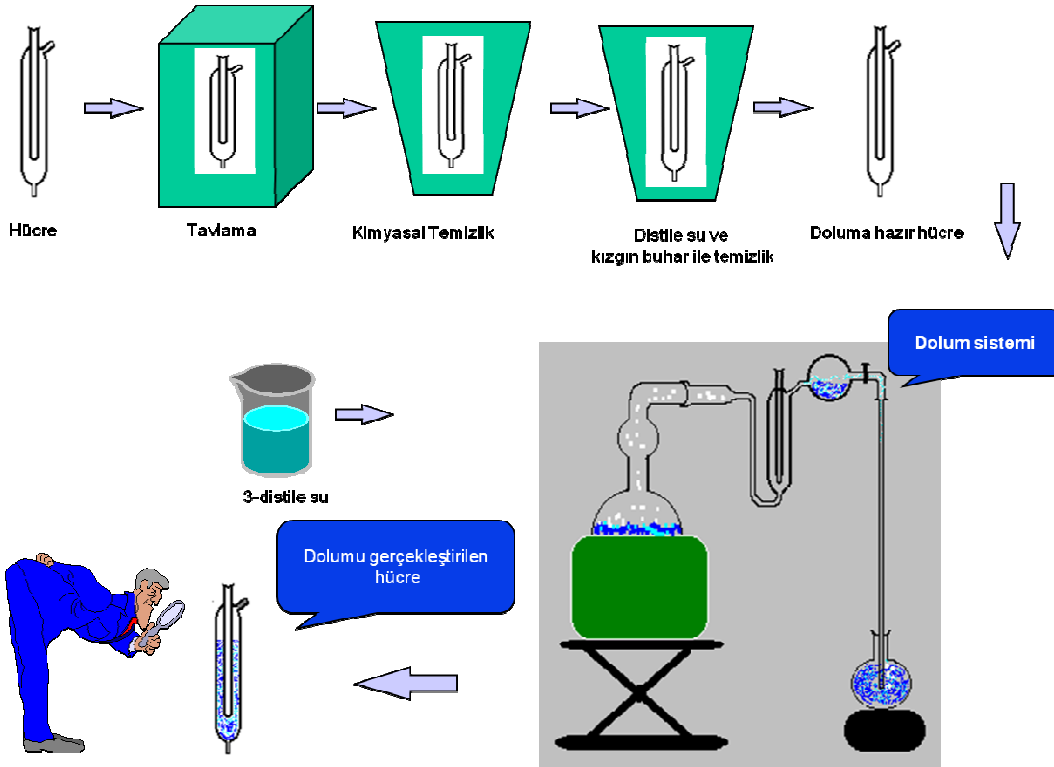
TÜBİTAK UME'de suyun üçlü nokta hücresi yapım çalışması 1987 yılında bu yana yapılmaktadır. TÜBİTAK UME yapımı hücreler birçok uluslararası karşılaştırmalara katılmış ve elde edilen başarılı sonuçlarla, yapım tekniğinin ve ölçüm yönteminin doğruluğu garanti altına alınmıştır.

Suyun Üçlü Noktası yapım aşamaları aşağıda kısaca verilmiştir.

1. Hücrenin Tasarımı; SÜN hücreleri özel olarak işlenmiş camdan istenilen boyutlarda cam atölyesinde işlenmektedir.
2. Hücrenin Tavlanması; cam işlendikten sonra gerilme noktasından daha düşük sıcaklıklara soğuduğunda içinde iç gerilmeler meydana gelmektedir. Bu iç gerilimi elimine etmek için camın iç gerilmelerinin ortadan kalktığı tavlama sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra gerilim oluşmayacak bir sıcaklığa kontrollü soğutulur. Bu işleme camın tavlama işlemi denilmektedir. Bu işlem yaklaşık 540 ile 560 °C arasında gerçekleştirilmektedir.

3. Hücrenin Kimyasal Temizliği; Sün hücreleri (cam yüzeyleri) üzerindeki kirlilikler, oluşturulacak SÜN hücrelerinin kalitesini etkiler. Bu kirlilikleri gidermek için kimyasal temizlik işlemi gerçekleştirilir.
4. Kızgın Buharda Yıkama; Dolum öncesi hücrenin kızgın buharda yıkanması işlemidir.

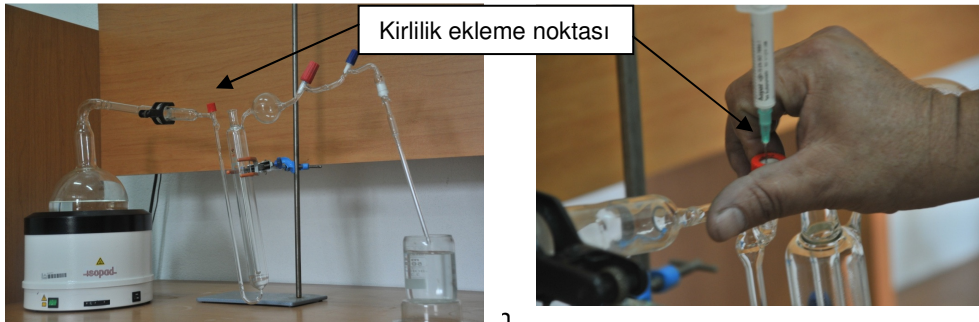
Bu aşamalar tamamlandıktan sonra hücre doluma hazırdır. Daha önce içeriği söylenen dolum suyu kullanılarak hücre dolumu gerçekleştirilir. Dolumu gerçekleştirilen SÜN hücrelerinde ilk olarak fiziksel bir seçim yapılır. İçerisindeki hava kabarcığı miktarı ve sesi dikkate alınarak, ölçüme alınacak SÜN hücreleri belirlenir. Bundan sonraki işlem, Referans SÜN hücresi ile üretilen SÜN hücresinin ölçümleri yapılarak karşılaştırılması ve sertifikalandırılması işlemidir. Yapım aşamasını en iyi özetleyen şekil aşağıda verilmiştir.



Şekil 1. Suyun üçlü noktası yapım aşaması

3. Proje kapsamındaki hücrelerin yapımı

Proje kapsamında yapımı gerçekleştirilecek hücrelere dışarıdan bilinen miktarda kirlilik verileceğinden mevcut sistem üzerinde değişikliklerin yapılmasına karar verildi. Kirlilik verme noktası ve dolumu gerçekleştirilen hücreden daha sonra alınacak numune için bir bölge belirlendi (Bknz Şekil 2



İlk etapta bu belirlenen dolun tekniği ile içine kirlilik konmadan bir hücre kapatıldı. Bu hücreye sıfır hücresi adı verildi. Bu ekleme noktası ile kirlilicinin SUN hücresi içerisine girip girmediği kontrolü için bir deneme SUN hücresi kapatıldı. Hücre içerisine 1 $\mu\text{mol/mol}$ KCL eklenerek kapatma işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra bu hücre kırılarak TÜBİTAK UME Kimya Laboratuvarında analiz edilerek, içerisinde 1,014 $\mu\text{mol/mol}$ KCL olduğu ölçülmüştür. Ekleme noktasının doğru olarak belirlendiği görülmüştür. Belirlenen bu dolun tekniği ile aşağıda sayıları verilen hücrelerin dolunları gerçekleştirilmiştir.

- ✓ 1 $\mu\text{mol/mol}$ Si hücresi (3 adet)
- ✓ 1 $\mu\text{mol/mol}$ B hücresi (2 adet)
- ✓ 1 $\mu\text{mol/mol}$ Na hücresi (2 Adet)
- ✓ 1 $\mu\text{mol/mol}$ K hücresi (2 Adet)

Dokuz adet hücrenin dolununun gerçekleşmesine rağmen, sadece iki adet Si hücresi (Si1 ve Si2) ve iki adet B hücresi (B1 ve B2) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Diğer SUN hücrelerin ölçümleri devam etmektedir. Bundan dolayı ölçüm ve değerlendirme başlığında sıfır hücresi ölçüm sonuçları ile Si1, Si2, B1 ve B2 sonuçları verilecektir.

4. Ölçümler ve Değerlendirme

Suyun üçlü noktası hücreleri katı fazları, kuru buz yöntemi ile hazırlanmıştır. Ölçümlere başlanmadan önce yaklaşık 10 gün suyun üçlü noktası banyosunda muhafaza edilmiştir. Her bir set 10 gün sürecek şekilde 3 set olarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Öncelikle sıfır hücresi, referans TÜBİTAK UME suyun üçlü noktası hücresi (0302) ile karşılaştırılmıştır. Ölçümler, 2 adet Standart Platin Direnç termometresi (SPRT) kullanılarak, MI direnç köprüsünde, 1 mA ve $\sqrt{2}$ mA akım değerlerinde alınmıştır. Değerlendirmeler sıfır akım hesaplaması yapılarak ve hidrostatik düzeltmeler dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir.

Sıfır hücresi ile referans TÜBİTAK UME suyun üçlü noktası hücresi (0302) karşılaştırması ile bulunan sonuç aşağıdaki Tablo 2 'de verilmiştir.

Sıfır Hücresi Direnç değeri, ohm	Referans Hücresi Direnç değeri, ohm	Fark, mK
25,405385	25,405379	-0,063

Tablo 2 Sıfır hücresinin referans hücre ile karşılaştırma sonucu

Daha sonra sıfır hücresi Hollanda ve Belçika'ya karşılaştırma için gönderildi.

İçerisine Si ve B konan hücreler, sıfır hücresi ile 2 adet Standart Platin Direnç termometresi (SPRT) kullanılarak, MI direnç köprüsünde, 1 mA ve $\sqrt{2}$ mA akım değerlerinde karşılaştırılmıştır. Sıfır hücresi ile diğer hücrelerin karşılaştırma sonuçları mK olarak, Tablo 3 de verilmiştir.

SPRT	Si1	Si2	B1	B2
1306	-0.51	-0.39	-0.19	-0.15
1287	-0.49	-0.39	-0.20	-0.14

Tablo 3 Si1, Si2, B1 ve B2 hücrelerinin sıfır hücresi karşılaştırma sonucu

Bu hücrelerin içine konan numunelerin hazırlanmasında ve dolun sırasında hücrenin alt kısmında bırakılan numune tüplerinin içerisindeki suların analizleri TÜBİTAK UME Kimya Laboratuvarları tarafından gerçekleştirilmiştir. İçerisine konulan kirlilik değerleri hesaplanan değerler olarak hesaplanmış ve hücre içerisine konmuştur. Analiz sonuçları ise, numune tüplerinin kırılarak su numunelerinin analizi sonucu bulunan sonuçlardır. Bu sonuçlar arasında uyumsuzluklar görülmüştür. Bu uyumsuzluğun sebebinin numune tüpleri kırıldığında çok küçük cam parçacıklarının suyun içinde çözünmüş olması olarak düşünülmüştür. Özellikle bu uyumsuzluk Si hücrelerinde görülmüştür. Bunun için bir başka Si (Si3) hücresi kapatılması ve numune tüpündeki suyun dikkatli olarak alınarak ölçülmesi kararlaştırılmıştır. Si3 hücresi kapatma işlemi gerçekleştirilmiş olup, analizi henüz yapılmamıştır. Sonuçlar Tablo 4 de verilmiştir.

		Analiz sonuçları			
Hesaplanan	Hücreler	B	Na	Si	K
0.98	Si1	1.94	0.84	2.90	0.10
1.05	Si2	-	0.92	2.64	0.10
1.00	B1	1.08	-	0.61	0.10
1.05	B2	1.35	-	-	0.07

5. Sonuçlar:

Yaklaşık 1 ppm olarak konulan kirleticilerin suyun üçlü noktası sıcaklık değerini aşağı çektiği görülmüştür. Si'un diğer kirleticilerden daha etkili olduğu ölçüm sonuçları ile de görülmüştür. Si'un suyun üçlü noktası sıcaklığını 0,5 mK olarak düşürürken, B'un ise üçlü nokta sıcaklığını ortalama 0,17 mK aşağı çektiği görülmüştür.

Ölçümlerin yeni prosedüre göre tekrarlanmasına, diğer hücrelerinde karar verilen yeni prosedüre göre hesaplanmasına ve değerlendirmenin yeniden yapılarak her dört hücre içinde proje paket sorumlusuna gönderilmesi kararlaştırılmıştır.

Kaynak

- [1] H. Preston-Thomas, "The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)", *Metrologia*, vol.27,pp.3-10, 1990
- [2] Ali Uytun, Aliye Kartal Dogan, Sevilay Uğur, "Construction and Characterisation of the UME Made Water Triple Point Cells", XVII IMEKO World Congress Metrology in the 3rd Millennium June 22–27, 2003, Dubrovnik, Croatia
- [3] A. Peruzzi, M. Dobre, G. Strouse and J. van Geel, "Doping Experiments with Water Triple Point Cells", *Int. J. Thermophys.*, (2011) 32:1553-1562
- [4] Ali Uytun, Georges Bonnier, Aliye Kartal Dogan, Kemal Özcan, "Recent Developments in TUBITAK UME-made Triple Point of Water Cells", International Metrology Conference CAFMET 2008

ÖZGEÇMİŞ

Ali UYTUN

1972 Kahramanmaraş, Pazarcık doğumludur. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 1997 yılında mezun olmuştur. Yüksek lisans eğitimini, Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliğinde 2012 yılında tamamlamıştır.

1998 yılında TÜBİTAK UME Sıcaklık Laboratuvarı'nda araştırmacı ünvanıyla işe başlamıştır. Çalışma konuları, sıcaklık ve nem ölçümleri ana konuları içerisinde yer alan; sıcaklık sabit noktaları, suyun üçlü noktası, standart platin direnç termometresi, direnç termometreleri, ısıçift, cam termometreleri, çiy noktası ölçerler, bağıl nem ölçerler ve benzeri cihazların kalibrasyon ve ölçümleridir.

Bunların yanı sıra sıcaklık ve nem ölçümleri konusunda ulusal ve uluslararası karşılaştırmalar hazırlamış ve katılmıştır. 2009 yılından bu yana Türk Akreditasyon Kurumunda (TÜRKAK), sıcaklık ve nem ölçümleri konusunda teknik denetçi olarak görev almaktadır.

Murat KALEMCI

1972 yılı İzmir doğumludur. Bornova Anadolu Lisesi'ni bitirdikten sonra O.D.T.Ü. Fizik bölümüne girmiştir. 1996 yılındaki mezuniyetinin ardından aynı üniversitede Yüksek Lisans çalışmalarına başlamış ve 1999 yılında Yüksek Fizikçi ünvanını almıştır. 2004-2010 yılları arasında Yeditepe Üniversitesi Fizik bölümünde doktorasını tamamlamıştır. 1998 yılından bu yana TÜBİTAK-UME Sıcaklık Grubu Laboratuvarının Kontak Sıcaklık alanında ve özellikle birincil seviye sabit nokta yapım ve ölçümleri konusunda çalışmaktadır. 2011 Aralık ayından itibaren Sıcaklık Laboratuvarı Sorumluluğu görevini yürütmektedir. Türk Akreditasyon Kurumunda (TÜRKAK), sıcaklık ve nem ölçümleri konusunda teknik denetçi olarak görev almaktadır.