

METODY POMIAROWE I SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI W POMIARACH HIGROMETRYCZNYCH

Krzysztof Flakiewicz, Rafał Jarosz
Główny Urząd Miar

1. Wstęp

Woda może występować w postaci czystej, w mieszaninie z ciałami stałymi, cieczami, jako składnik roztworów i mieszanin parowo-gazowych (w postaci pary lub gazu). Jest ona po prostu wszechobecna i jest bardzo aktywnym składnikiem, wpływającym silnie na stan środowiska naturalnego, właściwości substancji i materiałów, przebieg procesów naturalnych i przemysłowych. Najczęściej spotykaną naturalną mieszaniną parowo-gazową jest powietrze. W tej pracy zagadnienia omawiane dla powietrza będą dotyczyły także ogólnie gazów i mieszanin parowo-gazowych.

Wilgotność jest pojęciem dotyczącym wybranych aspektów zjawisk związanych z występowaniem wody w różnych postaciach w środowisku i procesach technologicznych. W celu opisu tych procesów konieczne było zdefiniowanie odpowiednich wielkości fizycznych, które w sposób jednoznaczny, ścisły i jednocześnie funkcjonalny określały ilość i charakter wody zawartej w różnych postaciach w przestrzeni i różnych mediach. Niektóre z wielkości zawierają w swojej nazwie termin „wilgotność”, co nieraz jest powodem potocznego stosowania nieprecyzyjnych sformułowań takich jak wysoka/niska wilgotność, które co innego znaczą w przypadku wilgotności bezwzględnej, a co innego w odniesieniu do wilgotności względnej. Dlatego też należy rozróżniać pojęcie wilgotności jako określenie zjawiska od wielkości fizycznych stosowanych do jego opisu.

2. Wielkości fizyczne stosowane do opisu wilgotności

Do opisu wilgotności stosowane są następujące wielkości:

wilgotność bezwzględna (gęstość pary wodnej): $d = m_v/V$ – określa stosunek masy pary wodnej m_v do zajmowanej przez nią objętości V (jest wielkością prostą pojęciowo, ale trudną do wykorzystania w praktyce pomiarowej);

ciśnienie cząstkowe pary wodnej: p_v – ciśnienie wywierane przez cząsteczki pary wodnej (w stanie nienasyconym lub nasyconym);

ciśnienie cząstkowe nasyconej pary wodnej: p_{vs} – ciśnienie wywierane przez cząsteczki pary wodnej będącej w stanie nasycenia;

temperatura punktu rosy: T_{dp} (t_{dp} – gdy wyrażana jest w °C) – temperatura, do której należy schłodzić izobarycznie parę wodną (lub mieszaninę parowo-gazową), aby osiągnęła ona stan nasycenia;

wilgotność względna: oznaczana najczęściej symbolem RH (relative humidity) i określa w procentach jaka część zawartości pary wodnej występuje w badanym

powietrzu w stosunku do maksymalnej zawartości pary wodnej, która może występować w danej temperaturze w stanie nasycenia.

Takie wielkości jak wilgotność bezwzględna, ciśnienie cząstkowe pary wodnej, temperatura punktu rosy i wilgotność względna mogą być określane dla pary wodnej występującej zarówno w fazie czystej, jak i w mieszaninie parowo gazowej. Są też wielkości, które z definicji mogą być zastosowane praktycznie wyłącznie do określania wilgotności mieszanin parowo-gazowych. Do takich wielkości należy:

zawartość wilgoci: $x = m_v/m_a$ – stosunek zmieszania (mixing ratio), określająca stosunek masy pary wodnej m_v zawartej w powietrzu (mieszaninie parowo-gazowej) do masy pozostałych („suchych”) składników powietrza (mieszaniny) m_a . Termin zawartość wilgoci jest też stosowany do określenia „udziału pary wodnej” (objętościowego lub masowego) i jest wyrażany często w jednostkach ppm (part per milion), a dla bardzo suchych gazów stosowane są też jednostki ppb (ang. part per bilion tzn. part per miliard w standardzie europejskim kontynentalnym, czyli 10^{-9}).

Szersze omówienie wielkości fizycznych stosowanych w dziedzinie wilgotności można znaleźć w pracach [1, 2].

Z wymienionych wielkości nie wszystkie dają się łatwo i dokładnie zmierzyć. Wielkości takie jak wilgotność bezwzględna, zawartość wilgoci wymagają złożonych procedur laboratoryjnych w celu oddzielenia i zważenia pary wodnej z określonej przestrzeni lub także oddzielenia i zważenia suchej części mieszaniny parowo-gazowej. W oparciu o takie procedury budowano jeszcze pod koniec ubiegłego wieku wzorcowe instalacje grawimetryczne [3 ÷ 5]. Z pomiarem ciśnienia cząstkowego są podobne problemy. Pomiar jest prosty jedynie w przypadku czystej pary wodnej, a w mieszaninie z innymi gazami też pojawia się problem z rozdzielaniem składników. O ile w pomiarach rutynowych ciśnienie cząstkowe nie znalazło większego zastosowania, o tyle w obliczeniach higrometrycznych znajomość ciśnienia cząstkowego pary wodnej nasyconej odgrywa kluczową rolę [6].

3. Spójność pomiarowa w dziedzinie wilgotności

W praktyce przemysłowej i laboratoryjnej najczęściej wykonywane są pomiary wilgotności względnej i temperatury punktu rosy. Wybór tych wielkości wynika z faktu ich praktycznej przydatności, podyktowanej możliwością pomiaru bez konieczności uciekania się do złożonych procedur laboratoryjnych. Pomiar tych wielkości, w powiązaniu z pomiarami temperatury i ciśnienia, umożliwia obliczenia również innych wielkości, których bezpośredni pomiar byłby bardzo kłopotliwy, trudny, niedokładny lub niemożliwy. Można więc uznać, że w higrometrii temperatura punktu rosy i temperatura powietrza to są wielkości podstawowe, a wilgotność względna i pozostałe wielkości są wielkościami pochodnymi. Warunkiem kardynalnym jest więc zapewnienie spójności pomiarowej wielkości podstawowych.

Postęp technologii półprzewodników (ciał stałych) i elektroniki umożliwił w latach dziewięćdziesiątych budowę na tyle dokładnych i funkcjonalnych higrometrów punktu rosy, że racjonalnym stało się oparcie spójności pomiarowej o pomiary temperatury punktu rosy i temperatury powietrza. Do tego celu opracowywano metody

wzorcowania i zbudowano liczne stanowiska wzorcowe temperatury punktu rosy. Takie prace zostały wykonane również w Głównym Urzędzie Miar [7, 8]. Znalazło to odzwierciedlenie w organizowaniu przez BIPM, EURAMET i inne regionalne organizacje metrologiczne porównań kluczowych i uzupełniających wzorców temperatury punktu rosy. W rezultacie możliwe jest powiązanie pomiarów higrometrycznych z dobrze określonym wzorcem podstawowym temperatury punktu rosy i w naturalny sposób powiązanie z pomiarami temperatury. Jako wzorce podstawowe są tu stosowane generatory temperatury punktu rosy. Przekazywanie jednostki dokonywane jest poprzez bezpośrednie porównanie wskazań generatora i wzorcowego higrometru punktu rosy z chłodzonym lustrem. W przypadku wilgotności względnej przekazywanie jednostki dokonywane jest poprzez porównanie wskazania wzorcowanego przyrządu z wartością odniesienia, wyliczoną z pomiarów temperatury punktu rosy i temperatury powietrza ze wzoru (5). Źródłem wilgotnego medium, potrzebnego przy wzorcowaniu wilgotności względnej, może być któryś z klasycznych „generatorów wilgotności” (np. dwuciśnieniowy, dwutemperaturowy) lub odpowiednio przystosowana komora klimatyczna. Taka metoda wzorcowania jest metodą odniesienia (wzorcową) dla wilgotności względnej.

W obliczeniach higrometrycznych zasadnicze znaczenia mają zależności ciśnienia cząstkowego nasyconej pary wodnej p_w i p_i od temperatury (w fazie czystej, nad płaską powierzchnią wody). Gdy temperatura wyrażana jest w kelwinach (wg skali temperatur ITS 90), a obliczane ciśnienia cząstkowe mają być wyrażane w paskalach (Pa), zależności te mają postać, dla wody [3]:

$$\ln p_w(T) = -6096,9385 \cdot T^{-1} + 21,2409642 - 2,711193 \cdot 10^{-2} \cdot T + 1,673952 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 2,433502 \cdot \ln T \quad (1)$$

a dla lodu:

$$\ln p_i(T) = -6024,5282 \cdot T^{-1} + 29,32707 + 1,0613868 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,3198825 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0,49382577 \cdot \ln T \quad (2)$$

przy czym niepewności rozszerzone związane z obliczeniami wykonywanymi za pomocą tych równań są szacowane, przy prawdopodobieństwie 95 %, na [1]:

- poniżej 0,01 % wartości obliczonej dla wody w przedziale (0 ÷ 100) °C,
- poniżej 0,6 % wartości obliczonej dla wody przechłodzonej w przedziale (-50 ÷ ÷ 0) °C,
- poniżej 1 % wartości obliczonej dla lodu w przedziale do -100 °C.

4. Analiza źródeł błędów przy wzorcowaniu higrometrów punktu rosy z chłodzonym lustrem

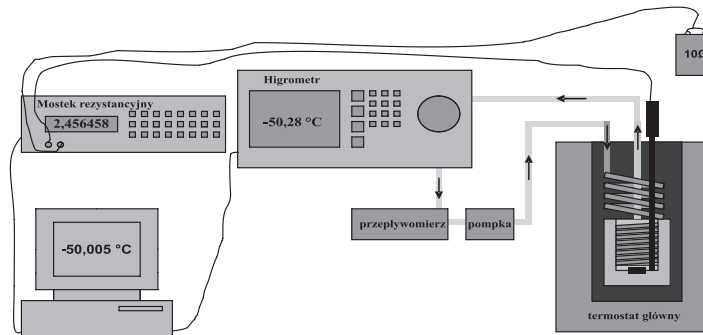
W podstawowej metodzie wzorcowania higrometrów wilgotności względnej wartości odniesienia określone są na podstawie pomiaru temperatury i temperatury punktu rosy. Z tego względu dokładność pomiaru temperatury punktu rosy jest istotna dla niepewności wzorcowania higrometrów wilgotności względnej. Poniżej przedstawiono opis stanowiska do kalibrowania wzorcowych higrometrów punktu

rosy z chłodzonym lustrem, analizę źródeł błędów, ich udział w budżecie niepewności pomiaru i opis problemów zaobserwowanych podczas wzorcowania.

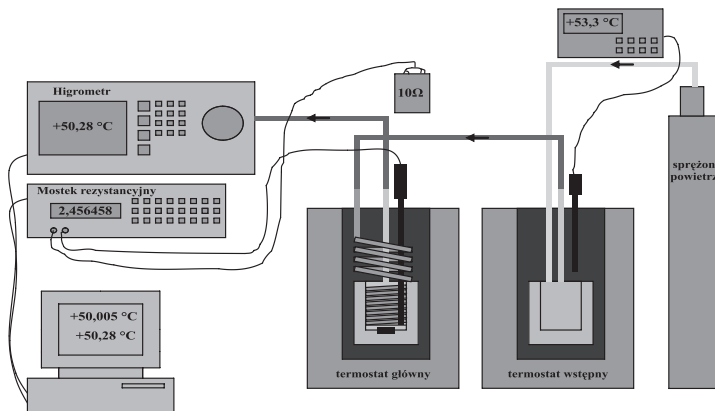
4.1. Wzorzec podstawowy wilgotności powietrza

Wzorcami podstawowymi w dziedzinie wilgotności powietrza w Laboratorium Wilgotności GUM są generatory temperatury punktu rosy – DPG1 i DPG2 (Dew-Point Generator). Podział jest podyktowany koniecznością stosowania w torze pomiarowym elementów podgrzewanych dla temperatur punktu rosy wyższych od temperatury otoczenia. Przebieg wzorcowania jest opisany w instrukcji [9].

W skład DPG1 wchodzi: termostat główny, saturator główny, rezystancyjny czujnik platynowy wraz z mostkiem, rezystor wzorcowy, przepływomierz, pompka, zespół rurek teflonowych bądź stalowych (rys. 1). Zastosowanie zewnętrznego rezystora wzorcowego $10\ \Omega$ pozwala uzyskać lepszą stabilność oraz niepewność pomiaru temperatury saturatora głównego.



Rys. 1. Generator DPG1 – stanowisko do wzorcowania higrometrów punktu rosy (praca w układzie zamkniętym)



Rys. 2. Generator DPG2 – stanowisko do wzorcowania higrometrów punktu rosy (praca w układzie otwartym)

W skład generatora DGP2 wchodzi: termostat i saturator wstępny, przewody podgrzewane oraz elementy z DPG1 (rys. 2).

4.2. Źródła błędów podczas wzorcowania

Aby pomiar temperatury punktu rosy był poprawny, należy zwrócić uwagę na kilka źródeł błędów, które mogą powodować niewłaściwy jej pomiar oraz należy uwzględnić poszczególne składowe w budżecie niepewności. Źródłami błędów, występujących podczas pomiaru temperatury punktu rosy higrometrem z chłodzonym lustrem, są poniższe czynniki.

– Instalacja układu

W zależności od mierzonej temperatury punktu rosy podczas pomiarów higrometrem stosuje się rurki (instalacja układu) doprowadzające powietrze do głowicy:

- a) dla temperatur powyżej $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ stosowane są teflonowe przewody,
- b) dla temperatur powyżej $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ stosowane są teflonowe przewody podgrzewane,
- c) dla temperatur od $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ do minimum zakresu tj. $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ stosowane są rurki ze stali nierdzewnej elektropolerowane wewnątrz.

– Zakłócenia przepływu

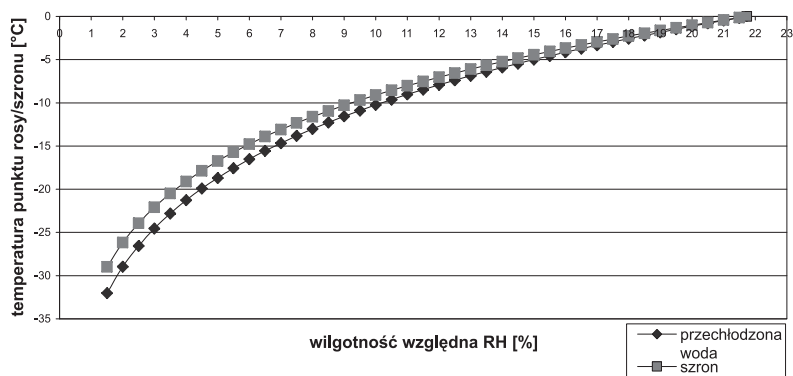
Wynikające z niestabilności przepływu generowanego przez pompkę higrometru, bądź wprowadzenie czynnika zakłócającego przepływ, np. skroplona para w przewodach po wzorcowaniu w temperaturach wyższych od temperatury otoczenia (konieczność stosowania skraplaczy, głowicy pomiarowej, przewodów doprowadzających strumień gazu, przepływomierza, pompki).

– Wielofazowość (rosa-szron, przechłodzona woda)

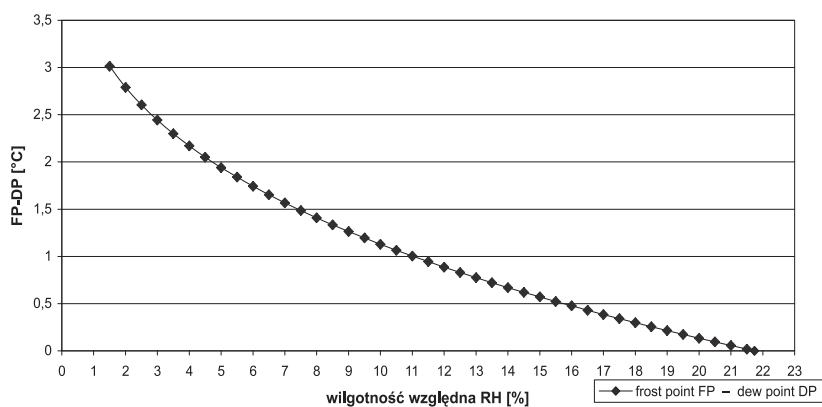
W temperaturach ujemnych tj. od $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ do około $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ obserwowana jest na lustrze wielofazowość. Obserwowane są na lustrze: rosa, szron oraz pola puste, przejściowe pomiędzy dwoma fazami. Wiąże się to z niestabilnymi wskazaniami przez wzorcowany higrometr, albo dążenie wskazań do tzw. przechłodzonej wody. Wykres 1 przedstawia różnice w obliczeniu wilgotności względnej dla temperatury punktu wody przechłodzonej i szronu.

Obserwujemy, że im niższa temperatura punktu rosy powietrza (poniżej $0\text{ }^{\circ}\text{C}$), tym większe są różnice pomiędzy temperaturą punktu szronu i rosy dla wody przechłodzonej. Przykładowo, w przypadku szczególnym, dla przedziału temperatury punktu rosy od około $-11,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-8,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (co odpowiada przedziałowi wilgotności względnej od 8 % do 11 % dla temperatury powietrza $23\text{ }^{\circ}\text{C}$), może występować brak jednorodności obrazu lustra. Niewłaściwa ocena stanu na powierzchni lustra powoduje błędy około 12 % wartości mierzonej (bezwzględnej) temperatury punktu rosy/szronu. Przykład, oczywiście, dotyczy konkretnego przyrządu i nie jest prawdziwością ogólną.

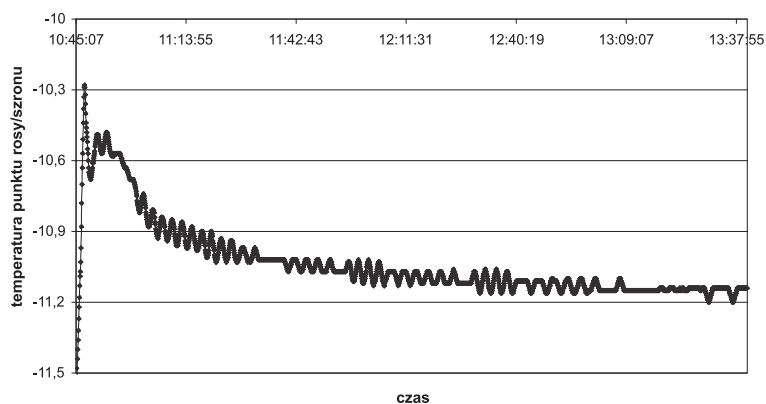
Wielofazowość na lustrze ma swoje odzwierciedlenie w niestabilnych wskazaniach higrometru oraz wolne dążenie wskazań do wartości temperatury punktu dla



Wykres 1. Porównanie temperatur punktu rosy dla szronu i wody przechłodzonej w temperaturze powietrza 23 °C



Wykres 2. Różnice pomiędzy temperaturami punktu rosy dla szronu i wody przechłodzonej w temperaturze powietrza 23 °C



Wykres 3. Stabilizacja wskazań higrometru – woda przechłodzona

wody przechłodzonej. Na wykresie 3 dla wzorcowej temperatury punktu rosy równej $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ przedstawiono przebieg stabilizacji wskazań higrometru dla wody przechłodzonej.

– **Rozkład temperatury w saturatorze: δt_{sd}**

Ze względu na konstrukcję saturatora głównego przyjmuje się, że różnice temperatury w saturatorze nie przekraczają $0,004\text{ }^{\circ}\text{C}$.

– **Niepełne nasycenie w saturatorze: δt_{fs}**

Poprawka dla niepełnego nasycenia jest przyjmowana jako równa zero. Dla układu DPG1 powietrze krążąc w układzie zamkniętym nasycza się do 100 % w zależności od temperatury ustawionej w termostacie. Natomiast, aby wyeliminować poprawkę dla układu DPG2, powietrze jest nasycane do blisko 100 % RH w temperaturze wyższej od temperatury wzorcowej o około $2 \div 4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Przyjmuje się że niepewność standardowa nasycenia wynosi $1,16 \cdot 10^{-3}\text{ }^{\circ}\text{C}$.

– **Dryft termometru wzorcowego δt_{ss} oraz rezystora wzorcowego: δR_{Ros}**

Określane są na podstawie świadectw wzorcowania. Dla termometru wzorcowego wynosi $2 \cdot 10^{-4}\text{ }^{\circ}\text{C}$, dla opornika wzorcowego wynosi $2 \cdot 10^{-6}\text{ }\Omega$.

– **Wpływ temperatury otoczenia na rezystor wzorcowy: δR_{ot}**

Pomieszczenie laboratoryjne jest klimatyzowane, a temperatura podczas wzorcowania jest utrzymywana w przedziale $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dlatego w budżecie niepewności uwzględnia się poprawkę i związaną z nią niepewność.

– **Różnica ciśnień pomiędzy głowicą higrometru a saturatorem głównym: Δp**

W praktyce, aby dostarczyć powietrze do głowicy pomiarowej higrometru, stosowane są różnej długości przewody (teflonowe, stalowe, podgrzewane). Powstaje różnica ciśnień pomiędzy saturatorem odniesienia a głowicą pomiarową higrometru. Dlatego podczas wzorcowania higrometrów mierzona jest różnica ciśnień między saturatorem głównym a głowicą pomiarową higrometru, a następnie wyznaczana jest związana z tym poprawka Δt_p zgodnie z zależnością:

$$\Delta t_p = \left(\frac{p_s(t_{ref})}{b_0} \cdot \frac{\partial t_{ref}}{\partial p_s} \right) \cdot \Delta p \quad (3)$$

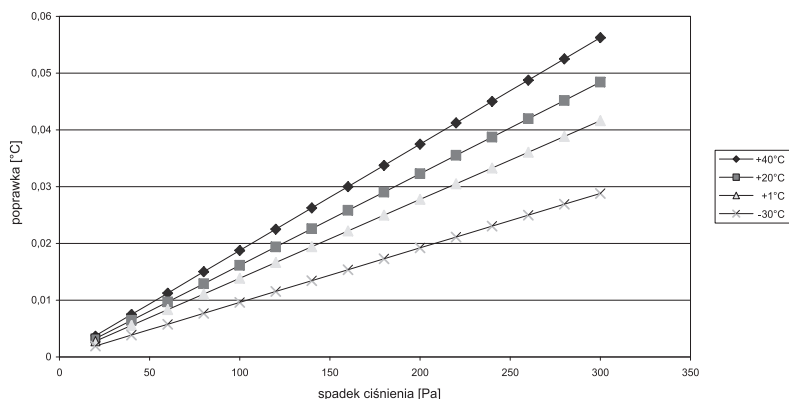
gdzie:

Δp – różnica ciśnień pomiędzy saturatorem i głowicą pomiarową sprawdzanego higrometru,

$p_s(t_{ref})$ – ciśnienie cząstkowe pary wodnej nasyconej w temperaturze t_{ref} ,

b_0 – ciśnienie w saturatorze odniesienia (w przybliżeniu atmosferyczne),

$\frac{\partial t_{ref}}{\partial p_s}$ – nachylenie krzywej zależności temperatury punktu rosy od ciśnienia cząstkowego pary wodnej nasyconej w temperaturze t_{ref} .



Wykres 4. Wpływ różnicy ciśnienia (pomiędzy głowicą pomiarową a saturatorem głównym) na wartość temperatury punktu rosy

Dla temperatury punktu rosy +40 °C oraz przewodu o średnicy wewnętrznej ok. 4 mm i przepływie ok. 0,5 l/min na każdy metr przewodu przypada poprawka ok. -0,01 °C, związana ze spadkiem ciśnienia między głowicą pomiarową a saturatorem głównym.

– **Odtwarzalność generatora temperatury punktu rosy: $\delta t_{dp\ gen}$**

Wartość odtwarzalności generatora temperatury punktu rosy została oszacowana na podstawie wartości otrzymanych podczas kluczowych porównań międzynarodowych – EUROMET T-K6 (P621). Jest to najmniejsza wartość odtwarzalności jaką otrzymano podczas porównań dla poszczególnych temperatur punktu rosy.

Składowe budżetu niepewności pochodzące od przyrządu wzorcowanego:

- rozrzut wskazań higrometru,
- rozdzielczość higrometru,
- powtarzalność,
- odtwarzalność.

Tabela 1 przedstawia najlepszą zdolność pomiarową, z jaką mogą być wzorcowane higrometry punktu rosy z chłodzonym lustrem, przez porównanie z generatorem punktu rosy.

Tabela 1. Najlepsza zdolność pomiarowa

Temperatura punktu rosy (°C)	Najlepsza zdolność pomiarowa (°C)
-80	0,3
-50	0,1
0	0,03
20	0,03

Wzorcowanie higrometrów punktu rosy jest procesem złożonym. Na ostateczny wynik pomiaru wpływa szereg czynników takich jak: właściwości zastosowanych przyrządów i podzespołów, odpowiednie rozwiązania konstrukcyjne, zastosowane materiały, przeprowadzona analiza, doświadczenie pomiarowe. W rozdziale 4 przedstawiono źródła błędów, które mogą znacząco wpływać na wynik pomiaru higrometrem punktu rosy z chłodzonym lustrem.

5. Powtarzalność i odtwarzalność w pomiarach wilgotności względnej – szacowanie poprawki i niepewności wzorcowania

Wilgotność względna powietrza jest, obok temperatury i ciśnienia, trzecim istotnym parametrem służącym do określania warunków środowiskowych. Jest także istotnym parametrem w wielu procesach technologicznych. Spośród kilku możliwości najwygodniej jest wyrazić wilgotność względną $RH(t, p)$ poprzez stosunek ciśnień cząstkowych pary wodnej:

$$RH(t, p) = \frac{p_v}{p_{vs}(t, p)} \cdot 100\% \quad (4)$$

gdzie: $RH(t, p)$ – wilgotność względna w temperaturze t , przy ciśnieniu całkowitym powietrza p , p_v – ciśnienie cząstkowe pary wodnej w danym układzie, $p_{vs}(t, p)$ – ciśnienie cząstkowe nasyconej pary wodnej w temperaturze t , przy ciśnieniu całkowitym powietrza p .

O ile powyższa zależność może być przyjęta jako definicja wielkości, o tyle zależność przedstawiona poniżej może być przyjęta jako definicyjna dla pomiarowej metody odniesienia, w której wilgotność względna RH jest wyliczana jako wielkość pochodna z pomiaru dwóch wielkości podstawowych: temperatury punktu rosy t_{dp} oraz temperatury powietrza t :

$$RH(t, p) = \frac{p_s(t_{dp}, p)}{p_s(t, p)} \cdot 100\% \cong \frac{p_s(t_{dp})}{p_s(t)} \cdot 100\% \quad (5)$$

gdzie:

$RH(t, p)$ – wilgotność względna w temperaturze t , przy ciśnieniu całkowitym p ,

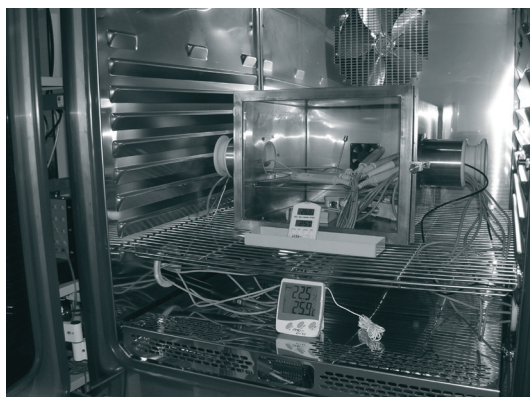
$p_s(t_{dp}, p)$ – ciśnienie cząstkowe nasyconej pary wodnej w temperaturze punktu rosy t_{dp} , przy ciśnieniu całkowitym p ,

$p_s(t, p)$ – ciśnienie cząstkowe nasyconej pary wodnej w temperaturze t , przy ciśnieniu całkowitym p .

W pomiarach wilgotności względnej najczęściej stosowane są higrometry i termo-higrometry, w których wykorzystywane są głównie impedancyjne sorpcyjne czujniki cienkowarstwowe: pojemnościowe lub rezystancyjne. Czujnik taki jest więc kondensatorem lub rezystorem, który zawiera higroskopijny dielektryk lub (odpowiednio) materiał przewodzący. W pomiarach wilgotności względnej wykorzystywane są także czujniki psychrometryczne.

5.1. Badania

Badania charakterystyk przeprowadzane były na stanowisku pomiarowym, przeznaczonym do wzorcowania higrometrów, termo-higrometrów i psychrometrów. Pomiarów wykonywano w komorze klimatycznej, odpowiednio przystosowanej do celów kalibracji tych przyrządów, przedstawionej na fotografii 1. Wzorcowanie odbywa się zgodnie z opracowaną przez Laboratorium instrukcją wzorcowania [10], w której jest opisana szczegółowo metodyka pomiaru, sposób postępowania oraz modele pomiaru i szacowania niepewności, które są zgodnie z wymaganiami [11].



Fot. 1. Wnętrze komory klimatycznej wraz kasetą, stosowaną do wzorcowania termo-higrometrów i elektronicznych psychrometrów o wyższej dokładności dla rozdzielczości wilgotności względnej poniżej 1 % RH i dla temperatury 0,1 °C

Wewnątrz tej kasety, wyposażonej we własny wentylator, uzyskiwane są bardziej jednorodne warunki temperatury i wilgotności niż w samej komorze, w której występują strugi powietrza o różnej temperaturze i wilgotności, wpływające niekorzystnie na niepewność wzorcowania. O ile w samej komorze rozrzut temperatury może prze-



Fot. 2. Wzorce temperatury punktu rosy i temperatury

kraczać nawet 1 °C, a wilgotności względnej 2 %, to wewnątrz kasety te rozrzuty są o rząd wielkości mniejsze i wynoszą odpowiednio 0,1 °C i 0,2 %. W centralnej strefie komory, przed kasetą, także są wzorcowane przyrządy, ale o mniejszej dokładności, zwłaszcza gdy rozdzielczości ich wskazań wynoszą odpowiednio 1 °C i 1 % .

Stosowane są następujące wzorce odniesienia: wzorzec temperatury punktu rosy – higrometr punktu rosy z chłodzonym lustrem o niepewności rozszerzonej pomiaru temperatury punktu rosy 0,03 °C i termometr wzorcowy o niepewności rozszerzonej pomiaru temperatury 0,02 °C. Dla niepewności rozszerzonych przyjmowany był współczynnik rozszerzenia $k = 2$.

5.2. Równanie pomiaru dla temperatury

Przy wzorcowaniu termometru przyrządu określana jest poprawka dla temperatury:

$$\Delta t_p = t_s + \Delta t_s + \delta t_s + \delta t_{sr} + \delta t_k - t_p - \delta t_{ps} \quad (6)$$

gdzie:

- t_s – wskazania termometru wzorcowego,
- Δt_s – poprawka dla wskazań termometru wzorcowego określana przy jego kalibracji,
- δt_s – poprawka związana z dryftem termometru wzorcowego,
- δt_{sr} – poprawka wynikająca z rozdzielczości wskazań termometru wzorcowego,
- δt_k – poprawka związana z rozkładem temperatury w komorze,
- t_p – wskazania przyrządu sprawdzanego (estymata wartości wskazywanej),
- δt_{ps} – poprawka wynikająca z rozdzielczości wskazań przyrządu dla temperatury.

5.3. Równanie niepewności pomiaru temperatury

Niepewność złożona poprawki pomiaru temperatury obliczana jest ze wzoru:

$$u_c(\Delta t_p) = \sqrt{u^2(t_s) + u^2(\Delta t_s) + u^2(\delta t_s) + u^2(\delta t_{sr}) + u^2(\delta t_k) + u^2(t_p) + u^2(\delta t_{ps})} \quad (7)$$

gdzie niepewności standardowe odpowiadają:

- $u(t_s)$ – niepewność wskazań termometru wzorcowego,
- $u(\Delta t_s)$ – niepewność poprawki termometru wzorcowego określona w świadectwie wzorcowania na podstawie niepewności rozszerzonej,
- $u(\delta t_s)$ – niepewność związana z dryftem termometru,
- $u(\delta t_{sr})$ – niepewność związana z rozdzielczością termometru wzorcowego,
- $u(\delta t_k)$ – niepewność oszacowania rozkładu temperatury w komorze,
- $u(t_p)$ – niepewność wskazań przyrządu sprawdzanego,
- $u(\delta t_{ps})$ – niepewność związana z rozdzielczością przyrządu sprawdzanego.

5.4. Równanie pomiaru dla wilgotności względnej

Celem wzorcowania jest określenie poprawki ΔRH do wskazań sprawdzanego przyrządu przy określonej wilgotności względnej odniesienia RH_{ref} , która wynosi:

$$RH_{ref} = RH_{obl} + \delta RH_{dp} + \delta RH_t \quad (8)$$

gdzie:

RH_{obl} – wilgotność względna obliczona na podstawie pomiarów temperatury odniesienia i temperatury punktu rosy,

δRH_{dp} – poprawka wynikająca z rozdzielczości pomiaru temperatury punktu rosy,

δRH_t – poprawka wynikająca z rozdzielczości pomiaru temperatury odniesienia.

Równanie pomiaru dla każdego punktu wilgotności względnej przyjmie postać:

$$\Delta RH = RH_{obl} + \delta RH_{dp} + \delta RH_t - RH_p - \delta RH_p - \delta RH_h \quad (9)$$

RH_p – wskazania wilgotności przyrządu sprawdzanego (estymata wartości wskazywanej),

δRH_p – poprawka wynikająca z rozdzielczości wskazań przyrządu dla wilgotności,

δRH_h – poprawka związana z histerezą wskazań wilgotności przyrządu sprawdzanego [12], która jest szacowana przy założeniu rozkładu prostokątnego, jest określana na podstawie różnicy wskazań przyrządu sprawdzanego dla wilgotności około 50 %, przy wartościach rosnących RH_{50}^+ i malejących RH_{50}^- , ze wzoru:

$$2a = RH_{50}^+ - RH_{50}^- \quad (10)$$

Poprawka ta przyjmuje wartość stałą $-a$, gdy pomiary są wykonywane w kierunku wilgotności rosnących, a odpowiednio $+a$ dla malejących. Jest określana opcjonalnie głównie dla przyrządów użytkowych, dla których historia pomiaru nie jest śledzona. Informacja o tym jest podawana w świadectwie wzorcowania. Nie można określić tej wielkości w sposób jednoznaczny – ma ona charakter warunkowy, a jej wartości będą zależały od historii pomiaru i przedziału zmienności wielkości mierzonej, zwłaszcza górnej granicy zakresu pomiarowego [12, 13]. Takie uproszczenie oszacowania ma na celu uzyskanie jak najlepszej czytelności przedstawienia i dokładności oszacowania wyników wzorcowania.

Ze względu na lepszą odtwarzalność charakterystyk higrometrów dla niskich wilgotności, wzorcowanie jest prowadzone od niskich do wysokich wilgotności względnych. O ile nie jest to potrzebne, korzystniejsze jest nie przekraczanie granicy 80 % RH , która jest wystarczająca dla większości użytkowników.

5.5. Równanie niepewności pomiaru wilgotności

Niepewność złożona pomiaru wilgotności obliczana jest ze wzoru:

$$u_c(RH) = \sqrt{u^2(\delta RH_{obl}) + u^2(\delta RH_{dp}) + u^2(\delta RH_t) + u^2(RH_p) + u^2(\delta RH_p) + u^2(\delta RH_h)} \quad (11)$$

gdzie poszczególne udziały niepewności przedstawiono poniżej:

- $u(\delta RH_{obl}) = 2^{1/2} \cdot k \cdot RH$ – udział niepewności związany ze stosowaniem równań (1) i (2) do obliczania wilgotności względnej, gdzie k jest określone jako [1]:

- poniżej $5 \cdot 10^{-5}$ wartości obliczonej dla wody w przedziale $(0 \div 100) ^\circ\text{C}$,
 - poniżej $3 \cdot 10^{-3}$ wartości obliczonej dla wody przechłodzonej w przedziale $(-50 \div 0) ^\circ\text{C}$,
 - poniżej $5 \cdot 10^{-3}$ wartości obliczonej dla lodu w przedziale do $-100 ^\circ\text{C}$;
- $u(\delta RH_{dp})$ – udział niepewności związany z pomiarem temperatury punktu rosy, dla którego współczynnik wrażliwości jest określony wzorem:

$$c_{dp} = \frac{\partial RH}{\partial t_{dp}} = RH \times \frac{\partial \ln P_s(t_{dp})}{\partial t_{dp}} = \frac{RH}{P_s(t_{dp})} \times \frac{\partial P_s(t_{dp})}{\partial t_{dp}} \quad (12)$$

a niepewność standardowa:

$$u_c(t_{dp}) = \sqrt{u^2(t_{dp}) + u^2(\Delta t_{dp}) + u^2(\delta t_{dpd}) + u^2(\delta t_{dp})} \quad (13)$$

gdzie jej składowe stanowią:

- $u(t_{dp})$ – niepewność wskazań higrometru wzorcowego,
- $u(\Delta t_{dp})$ – niepewność poprawki higrometru wzorcowego określona w świadectwie wzorcowania na podstawie niepewności rozszerzonej,
- $u(\delta t_{dpd})$ – niepewność związana z dryftem higrometru wzorcowego,
- $u(\delta t_{dp})$ – niepewność związana z rozdzielczością higrometru wzorcowego;

- $u(\delta RH_t)$ – udział niepewności związany z pomiarem temperatury odniesienia i związanych z nią poprawek, dla którego współczynnik wrażliwości jest określony wzorem:

$$c_t = \frac{\partial RH}{\partial t} = RH \times \frac{\partial \ln P_s(t)}{\partial t} = \frac{RH}{P_s(t)} \times \frac{\partial P_s(t)}{\partial t} \quad (14)$$

a niepewność standardowa pomiaru temperatury odniesienia jest określona wzorem:

$$u_c(t) = \sqrt{u^2(t_s) + u^2(\Delta t_s) + u^2(\delta t_{sd}) + u^2(\delta t_s) + u^2(\delta t_k)} \quad (15)$$

gdzie jej składowe stanowią:

- $u(t_s)$ – niepewność wskazań termometru wzorcowego,
- $u(\Delta t_s)$ – niepewność poprawki termometru wzorcowego określona w świadectwie wzorcowania na podstawie niepewności rozszerzonej,
- $u(\delta t_{sd})$ – niepewność związana z dryftem termometru,
- $u(\delta t_s)$ – niepewność związana z rozdzielczością termometru wzorcowego,
- $u(\delta t_k)$ – niepewność oszacowania rozkładu temperatury w komorze;

- $u(RH_p)$ – udział niepewności związany z pomiarem wilgotności przyrządem;
- $u(\delta RH_p)$ – udział niepewności związany z rozdzielczością pomiaru wilgotności przyrządem;
- $u(\delta RH_h)$ – udział niepewności związany z histerezą pomiaru wilgotności przyrządem.

Ciśnienia cząstkowe P_s oraz ich pochodne cząstkowe we wzorach (12) i (14) są obliczane odpowiednio z zależności (1) i (2).

5.6. Budżet niepewności

W tabeli 2 przedstawiono przykładowy budżet niepewności poprawki dla wilgotności względnej.

Tabela 2. Budżet niepewności poprawki dla wilgotności względnej

Wielkość wejściowa	Estymata wielkości wejściowej	Niepewność standardowa	Rozkład prawdopodobieństwa	Współczynnik wrażliwości	Udział w niepewności złożonej (%)
δRH_{obl}	0 (dla $RH = 50\%$)	0,0036 %	prostokątny	1 %/%	0,0036
t_{dp}	11,61 °C	0,029 °C ($a = 0,05$ °C)	prostokątny	3,3 %/°C	0,096
Δt_{dp}	0,35 °C	0,03 °C	normalny	3,3 %/°C	0,099
δt_{dpd}	0 (0,01 °C/rok)	0,0029 °C, ($a = 0,005$ °C)	prostokątny	3,3 %/°C	0,0096
δt_{dp}	0	0,029 °C ($a = 0,05$ °C)	prostokątny	3,3 %/°C	0,096
Dla $u_c(t_{ap}) = 0,05$ °C			$c_{dp}(RH, t_{dp}) = 3,3$ %/°C		$u(\delta RH_{dp}) = 0,168$
t_s	22,905 °C	0,0029 °C ($a = 0,005$ °C)	prostokątny	3,04 %/°C	0,0088
Δt_s	0,031 °C	0,009 °C	normalny	3,04 %/°C	0,027
δt_s	0 (0,02 °C/rok)	0,0058 °C, ($a = 0,01$ °C)	prostokątny	3,04 %/°C	0,0176
δt_{sd}	0	0,0029 °C ($a = 0,005$ °C)	prostokątny	3,04 %/°C	0,0088
δt_k	0	0,029 °C ($a = 0,05$ °C)	prostokątny	3,04 %/°C	0,088
Dla $u_c(t) = 0,031$ °C			$c_t(RH, t) = 3,04$ %/°C		$u(\delta RH_t) = 0,095$
RH_p	49,6 %	0,029 % ($a = 0,05$ %)	prostokątny	1 %/%	0,029
δRH_p	0 %	0,029 % ($a = 0,05$ %)	prostokątny	1 %/%	0,029
δRH_h	-0,2 %	0,116 %	prostokątny	1 %/%	0,116
$\Delta RH = 0,2\% \cdot (0,4\%)$				$u_{cRH} =$	0,229 *(0,196)
Niepewność rozszerzona	Współczynnik rozszerzenia $k = 2$				0,46 *(0,39)

Wyniki podane w *() nie uwzględniają histerezy.

Wielkości wejściowe to:

- δRH_{obl} – poprawka dla wilgotności względnej obliczonej na podstawie pomiarów temperatury odniesienia i temperatury punktu rosy według wzoru (5), przy zastosowaniu zależności (1) i (2),
- t_{dp} – temperatura punktu rosy wskazywana przez higrometr punktu rosy,
- Δt_{dp} – poprawka dla wskazań wzorcowego higrometru punktu rosy określana przy jego kalibracji,
- δt_{dpd} – poprawka związana z dryftem higrometru wzorcowego,
- δt_{dp} – poprawka związana wynikająca z rozdzielczości wskazań higrometru wzorcowego,
- t_s – temperatura wskazywana przez termometr wzorcowy,
- Δt_s – poprawka dla wskazań termometru wzorcowego określana przy jego kalibracji,
- δt_s – poprawka wynikająca z rozdzielczości wskazań termometru wzorcowego,
- δt_{sd} – poprawka związana z dryftem termometru wzorcowego,
- δt_k – poprawka związana z rozkładem temperatury w komorze,
- RH_p – wskazania wilgotności przyrządu sprawdzanego (estymata wartości wskazywanej),
- δRH_p – poprawka wynikająca z rozdzielczości wskazań przyrządu dla wilgotności,
- δRH_h – poprawka związana z histerezą wskazań wilgotności przyrządu sprawdzanego.

Wartości wejściowe związane z wzorcami i metodą wzorcowania, przyjmowane lub zmierzone są dla typowego przedziału temperatur, około 23 °C i 50 % RH. Wartości wejściowe, związane z przyrządem wzorcowanym, są zależne od jego właściwości i wprowadzane za każdym razem na podstawie obserwacji wskazań przyrządu. Szczegółowe obliczenia wykonywane za pomocą opracowanego we własnym zakresie arkusza kalkulacyjnego EXCEL „RH-budget-kalkulator”.

W zależności od sposobu rejestracji wskazań, potrzeb i dokładności wzorcowanych przyrządów szacowane są estymaty wielkości mierzonych. Ze względu na prącochłonność i koszty wzorcowania popularnych przyrządów pomiarowych, preferowana jest metoda typu B, gdzie parametrami są: przedział zmienności, środek (mediana), jako estymata mierzonej wielkości oraz rozkład prostokątny.

Dla rozkładów prostokątnych przyjmowana jest wartość odchylenia standardowego $u_i = 0,58 a$, gdzie przedział zmienności wynosił $\pm a$.

6. Niepewność rozszerzona

Wynikiem wzorcowania jest wartość poprawki wraz z podaniem niepewności rozszerzonej dla każdego ze sprawdzanych punktów. W praktyce niepewność rozszerzona poprawki wskazań temperatury zaokrąglana jest do 0,1 °C, z uwagi na rozdzielczość sprawdzanego przyrządu. Dla wilgotności względnej niepewność rozszerzona poprawki wskazań wilgotności jest zaokrąglana do rozdzielczości 0,1 % lub 1 %.

7. Wnioski

Na podstawie wyników badań [12, 13] podjęto próbę oszacowania i usystematyzowania wpływu różnych czynników na właściwości metrologiczne higrometrów sorpcyjnych. Nie można określić poprawki w sposób jednoznaczny – ma ona charakter warunkowy, a jej wartości będą zależały od historii pomiaru i przedziału zmienności wielkości mierzonej, zwłaszcza górnej granicy zakresu pomiarowego. Przyczyną zmienności charakterystyk jest złożoność sorpcji cząsteczek pary wodnej w higroskopijnej warstwie czujnika, której struktura dla cząsteczek wody jest porowata. Można tu w uproszczeniu wyróżnić mechanizmy sorpcji powierzchniowe (oddziaływania cząsteczek wody z materiałem podłoża) i objętościowe (stopniowe wypełnianie przez cząsteczki wody porów tworzywa w całej objętości (sorpcja w higroskopijnych zanieczyszczeniach, także rozpuszczalnych, gromadzących się w niej podczas eksploatacji).

- Histereza w pomiarach wilgotności względnej RH jest istotną wielkością wpływającą na wyniki i niepewność pomiarów. Jeżeli historia pomiarów nie jest uwzględniana, składowa histerezowa może być dominująca w budżecie niepewności, zwłaszcza jeżeli wykonywane są również pomiary w wysokich wilgotnościach.
- Starzenie się czujników oraz ich zanieczyszczenie jest istotnym czynnikiem wpływającym na dokładność pomiarów. Największe zmiany są obserwowane dla wysokich wilgotności.
- Jeżeli pomiary są wykonywane w określonym porządku, jako podstawową można przyjmować charakterystykę otrzymaną podczas sorpcji. Składowa histereza może być uwzględniana na kilka sposobów, zależnych m.in. od zakresu pomiarowego:
 - szczegółowo z podaniem wpływu możliwie wszystkich parametrów na wynik pomiaru (sytuacja wyjątkowa, stosowana dla dokładnych przyrządów wzorcowych),
 - pomijana, jeżeli pomiary wykonywane są tylko w niskich wilgotnościach (do około 60 %) i wyniki wzorcowania dają do tego podstawę,
 - jako wartość maksymalna, zależna od największej wartości wielkości mierzonej oraz od historii i sposobu wykonywania pomiarów, podawana jako wyodrębniona wartość obok podstawowej charakterystyki, do opcjonalnego uwzględnienia przez zaawansowanego użytkownika,
 - dla mniej dokładnych przyrządów użytkowych poprzez włączenie jej do budżetu niepewności, co zazwyczaj skutkuje istotnym zwiększeniem niepewności rozszerzonej.

Literatura

- [1] *Guide to the Measurement of Humidity*, The Institute of Measurement and Control, London 1996.
- [2] K. Flakiewicz: *Wilgotność powietrza i gazów. Pomiar i wzorcowanie*. Biuletyn Głównego Urzędu Miar, Nr 4(15) 2009.
- [3] K. Kostyro: *Etałonnij sorpcjonno gravimetriczeskij gogromietr*. Izmeritel'naja Tiekhnika Nr 11, 1976.
- [4] A. Wexler, R. W. Hyland, S. W. Rhodes: *A Comparison between the NBS Two-Pressure Humidity Generator and the NBS Standard Hygrometer*. Measurement and Control in Science and Industry, Vol. 3, Reinhold Publishing Company, 1965.
- [5] S. Bell: *Validation of the NPL Primary Gravimetric Hygrometer*, Papers and Abstracts from the third International Symposium on Humidity & Moisture, Vol. 1, 20-27, April 1998, NPL, Teddington, UK.
- [6] D. Sonntag: Important new values of the physical constants of 1986, vapour pressure formulations based on the ITS-90, and psychrometer formulae. *Zeitschrift fur Metrologie*, Vol. 40(5), pp 340-344, 1990.
- [7] K. Flakiewicz: *Implementation of the dew-point temperature generator as the primary standard in GUM*, Papers and Abstracts from the third International Symposium on Humidity & Moisture, Vol. 1, 62-67, April 1998, NPL, Teddington, UK.
- [8] K. Flakiewicz: *Improvement of the primary humidity standard in GUM*, Proc. 8th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, TEMPMEKO 2001, Vol. 2, VDE Verlag GMBH, Berlin 2001.
- [9] Instrukcja wzorcowania. Wzorcowanie wzorcowych higrometrów punktu rosy z chłodzonym lustrem w odniesieniu do wzorca podstawowego – generatora temperatury punktu rosy. IW1-T.H, Wyd. 6, 2010 r. Dokument systemowy GUM.
- [10] Instrukcja wzorcowania. Wzorcowanie przyrządów elektronicznych do pomiaru wilgotności i temperatury powietrza przy zastosowaniu komory klimatycznej. IW3-T.H, Wyd. 5, 2010 r. Dokument systemowy GUM.
- [11] *Guide to the Expression on Uncertainty in Measurement*, ISO 1993.
- [12] K. Flakiewicz: *Błędy histerezowe w pomiarach wilgotności względnej*, PAK vol. 53, Nr 9 bis/2007, 346-348.
- [13] R. Jarosz: *Reproducibility in calibrations of the thermohygrometers*, TEMPMEKO & ISHIM 2010, Book of Abstracts Vol. B., p. 269.