

## Lahustunud hapniku võrdlusmõõtmiste uuringud

Ettekanne 3. veebruar 2005.a.

Lauri Jalukse

1

## Võrdlusmõõtmised

Meie poolt on läbi viidud võrdlusmõõtmiste uuringud:

- viie amperomeetrilise LHanalüsaatoriga;
- õhuga aereeritud ja küllastatud keskkonnas;
- temperatuuridel: 5 °C; 15 °C; 25 °C; 35 °C ja kontsentratsioonidel: 12,77 mg/l; 10,08 mg/l; 8,26 mg/l; 6,95 mg/l (arvestusega, et p=101325 Pa);
- kaheksal päeval:
  - 19.11.2003\*; 26.11.2003; 7.01.2004;
  - 14.01.2004\*; 4.02.2004; 11.02.2004;
  - 18.02.2004\*; 24.02.2004
- kolmel päeval on läbi viidud kalibreerimine (\*);

2

## Viis mõõteseadet

- Elke Sensori – MJ2000 anduriga HELOX-13 (I): kasutusse võetud november 2003 .a.;
- Elke Sensori – MJ2000 anduriga HELOX-10 (II): kasutusse võetud september 2003 .a.;
- Elke Sensori – MJ2000 anduriga HELOX-10 (III): kasutusse võetud september 2002 .a.;
- WTW – Level 2 anduriga StirrOx G: kasutusse võetud mai 1999.a.;  
viimane membraani vahetus 20. oktoober 2004.a.
- WTW – OXI 340 anduriga Cellox 325 : kasutusse võetud mai 1999.a.;  
viimane membraani vahetus 18. märts 2004.a.

3

## Marvet Junior 2000 mõõteseadet ja andur HELOX- 10, 13

- külgmembraani ja suure katoodi pindalaga;
- mõõdab temperatuuri ja omab temp. kompensatsiooni arvutust;
- puudub õhurõhu kompensatsiooni arvestamine;
- elektrolüüti ei saa vahetada ja katoodi puhastada;
- kalibreerimine nii õhus kui ka õhuga küllastatud vees.

4

## WTW mõõtesüsteemid OXI 340 ja Level 2 anduritega Cellox 325 ja StirrOx G

- membraan asub anduri otsas;
- katoodi pindala väike;
- mõõdab temperatuuri ja omab temp. kompensatsiooni arvutust;
- arvestab õhurõhu mõju;
- elektrolüüti ja membraani saab vahetada ja katoodi puhastada;
- kalibreerimine õhus, mis on küllastatud vee auruga (spetsiaalne vutlar);

5

## Küllastuse tingimused

- destilleeritud vee küllastamine õhuga, mis on veeauruga küllastatud: vastavalt EVS-EN 25814 standardi tingimustele\*;
- küllastuskontsentratsiooni määramatus on hinnatud neljal temperatuuril (programmiga GUM Workbench):

5 °C	± 0,1 mg/l
15 °C	± 0,08 mg/l
25 °C	± 0,07 mg/l
35 °C	± 0,07 mg/l

- skeemidel on määramatuse joon ümardatud kõikidel temperatuuridel: ± 0,1 mg/l.

\* EVS-EN 25814 viitab: Mortimer, C.H. The oxygen content of air saturated fresh water over ranges of temperature and atmospheric pressure of limnological interest, Mitt. Int Limnol, 22 (1981).

## Määramatus 25°C küllastustingimustel

Quantity	Value	Standard Uncertainty	Distribution	Sensitivity Coefficient	Uncertainty Contribution	Index
A <sub>1</sub>	-139.3441 unitless					
A <sub>2</sub>	157.5701·10 <sup>3</sup> K					
T <sub>cat</sub>	298.150 K	0.121 K	rectangular	-0.15	-18·10 <sup>-3</sup> mg/l	28.5 %
A <sub>3</sub>	66.42308·10 <sup>6</sup> K <sup>2</sup>					
A <sub>4</sub>	12.438·10 <sup>9</sup> K <sup>2</sup>					
A <sub>5</sub>	862.1949·10 <sup>3</sup> K <sup>2</sup>					
ΔC <sub>CO2sat</sub>	0.0 mg/l	28.9·10 <sup>-3</sup> mg/l	rectangular	1.0	29·10 <sup>-3</sup> mg/l	69.6 %
W <sub>cat</sub>	1.000000 unitless	0.000588 unitless				
p	101.3250·10 <sup>3</sup> Pa	0.0577·10 <sup>3</sup> Pa	rectangular	84·10 <sup>-6</sup>	4.9·10 <sup>-3</sup> mg/l	2.0 %
p <sub>0</sub>	31.68 Pa	108 Pa				
p <sub>h</sub>	101.325·10 <sup>3</sup> Pa					
B <sub>1</sub>	11.8571 unitless					
B <sub>2</sub>	-3840.7 K					
B <sub>3</sub>	-216.961·10 <sup>3</sup> K <sup>2</sup>					
A <sub>ptz</sub>	0.0 Pa	106 Pa	rectangular	0.0	0.0 mg/l	0.0 %
C <sub>CO2sat</sub>	8.2635 mg/l	0.0346 mg/l				

## Määramatuse hinnangud amperomeetrilisele mõõteseadmele

Tootjate poolset määramatuse hinnangud on sageli alahinnatud.

- Manuaalides on toodud ainult üks määramatuse komponent ja mitte kunagi üksikute komponentide määramatuse summat;
- Üksiku komponendi määramatus on näidatud parimates tingimustes. Teatud situatsioonides (mis on kasutajale tihti teadmata) võib määramatus olla oluliselt suurem.

Viimast seisukohta toetavad võrdlusmõõtmiste uuringu andmed.

8

## Metrooloogiline ekspertiis

- määramatuse arvutus annab teatud hinnangu leitud väärtuse usaldusväärsusele, kuid tegelikult ei ole ka siis teada kas konkreetne määramatuse arvutus on kasutuskõlblik just sellele mõõtesüsteemile;
- iga mõõtesüsteem on omanäoline ja täpsemate mõõtmiste vajadusel on tarvilik läbi viia konkreetse mõõtesüsteemi metrooloogiline ekspertiis
- metrooloogilise ekspertiisi lahutamatu osa on osalemine võrdlusmõõtmistel

9

## Mõõtmistulemuste võrdlus kaheksal päeval kolme kalibreerimisega

**19.11.2003.a.** Marvet mõõteseadmed kalibreeriti õhu keskkonnas ja WTW mõõteseadmed kalibreeriti vutlarites veeauruga küllastatud õhus:

19.11.2003\*  
26.11.2003  
7.01.2004

**14.01.2004.a.** Marvet mõõteseadmed kalibreeriti vee keskkonnas ja WTW mõõteseadmed kalibreeriti vutlarites veeauruga küllastatud õhus:

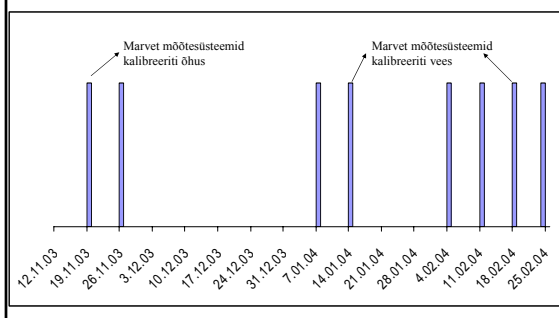
14.01.2004\*  
4.02.2004  
11.02.2004

**18.02.2004.a.** Marvet mõõteseadmed kalibreeriti vee keskkonnas ja WTW mõõteseadmed on kalibreeritud vutlarites veeauruga küllastatud õhus:

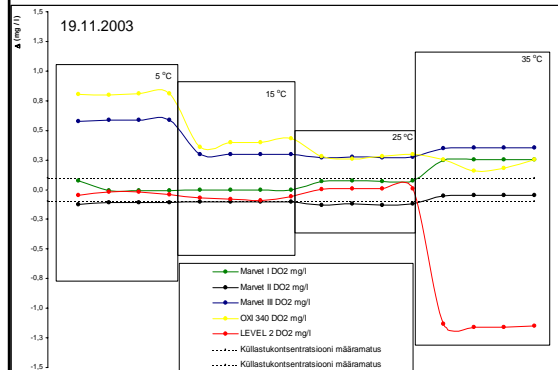
18.02.2004\*  
24.02.2004

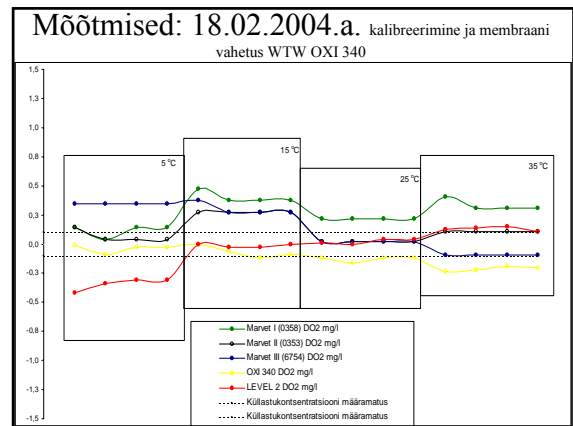
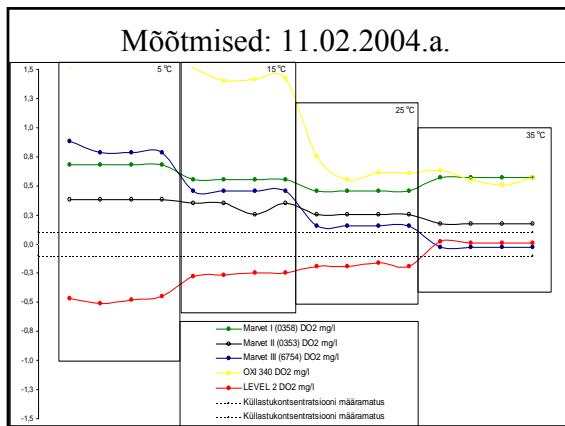
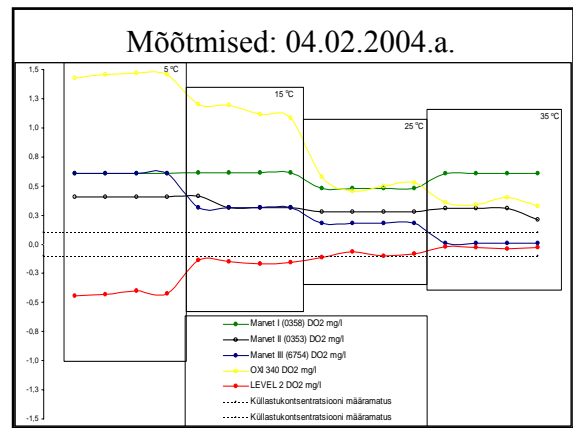
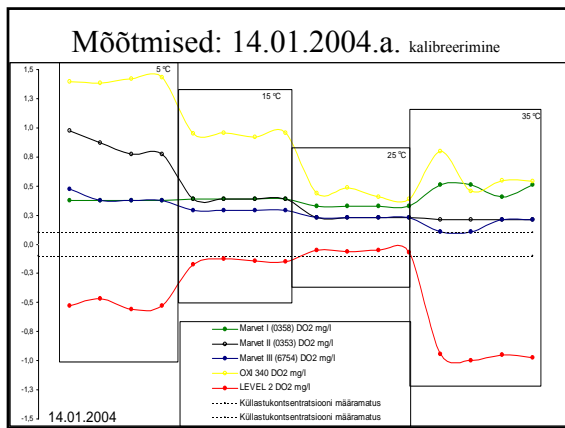
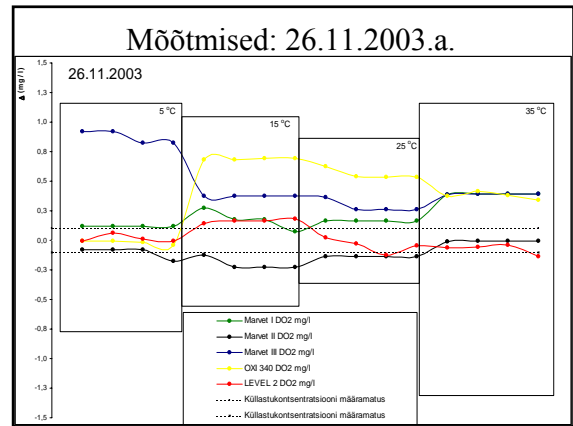
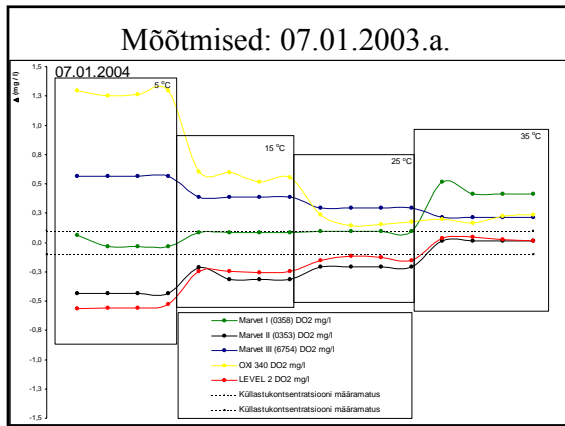
10

## Mõõtmistulemuste võrdlus kaheksal päeval kolme kalibreerimisega

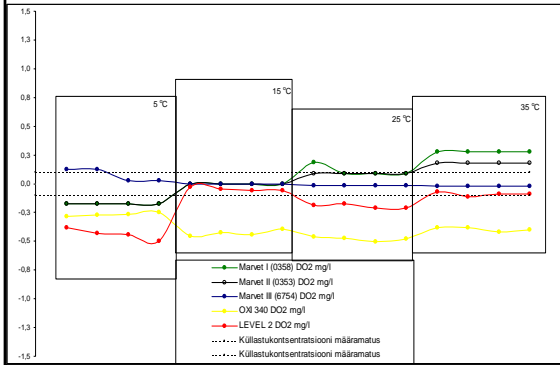


## Mõõtmised: 19.11.2003.a. kalibreerimine



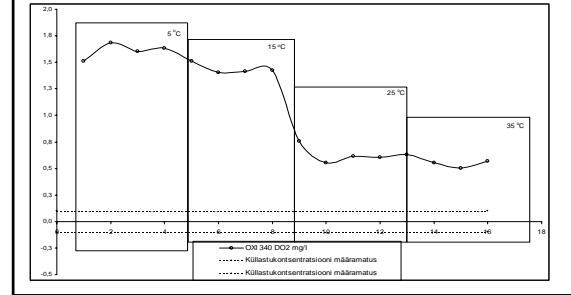


### Mõõtmised: 24.02.2004.a.



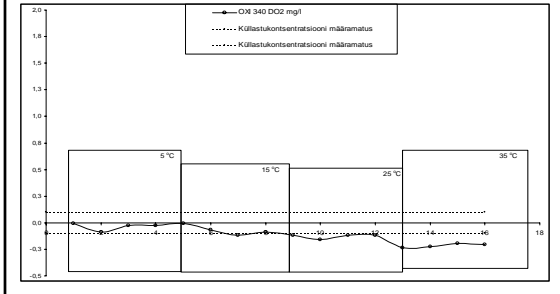
### WTW OXI 340 andmed mõõtmiste seitsmendal päeval

- Vana membraaniga mõõtmine: 11.02.2004.a.

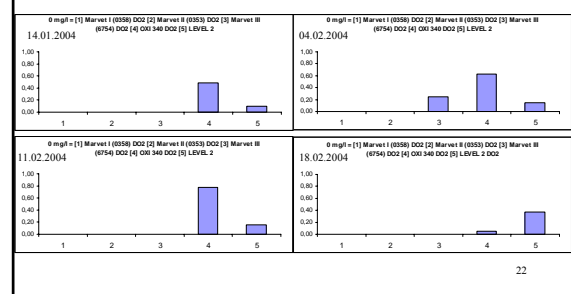


### WTW OXI 340 vahetati membraan mõõtmiste kaheksandal päeval

- uue membraaniga mõõtmine: 18.02.2004.a.



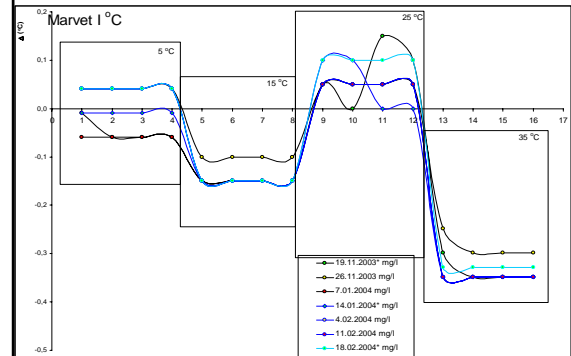
### Hapnikuanalüsaatorite näit kontsentratsioonil: 0 mg l

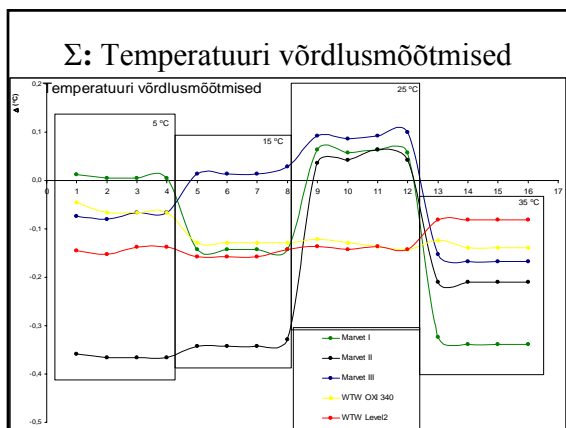
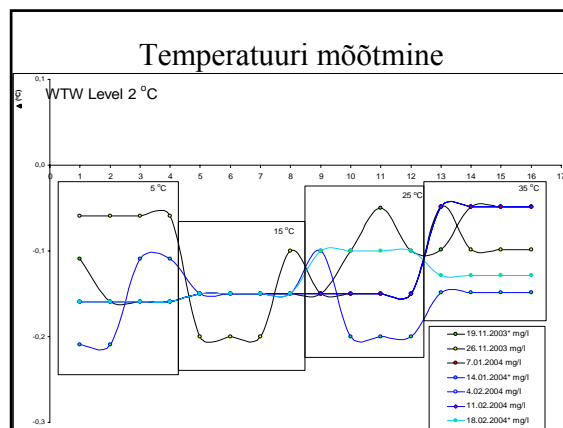
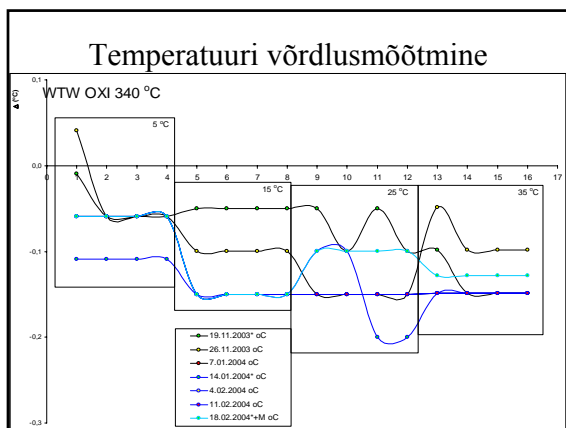
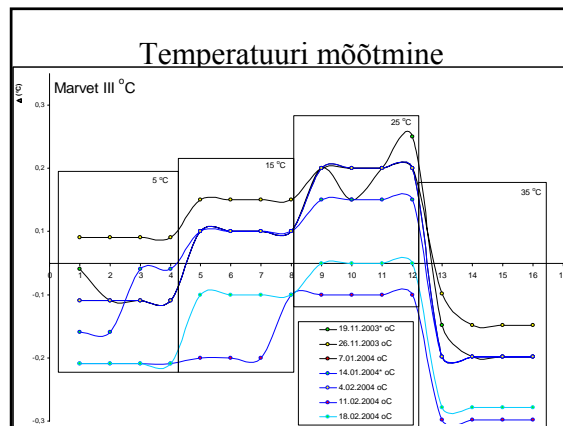
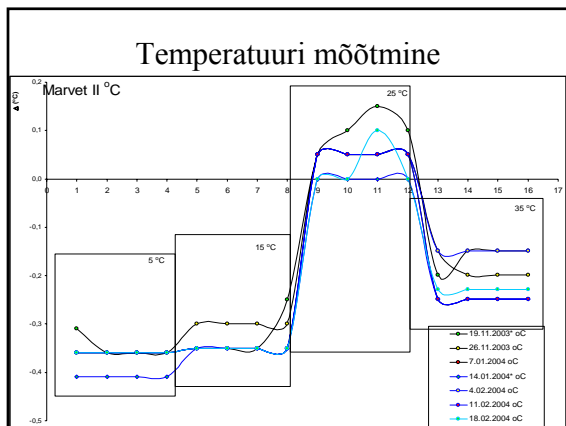


### Temperatuuri kompensatsioon

Amperomeetrilise mõõteseadme hapniku kontsentratsiooni arvutusmudelist on teada: mida kaugemal kalibreerimise temperatuurist mõõdame seda enam rakendub läbi temperatuuri kompensatsiooni membraani difusiooni aktivatsioonienergia väärtus ja ühes sellega tema määratuse komponent

### Temperatuuri mõõtmine





### Õhurõhu muutuse arvestamine

WTW hapnikuanalüsaatorid omavad õhurõhukompensatsiooni. Mõõtesüsteemide rõhu määramatuse kohta puudub manuaalides teave

Marvet hapnikuanalüsaatorid õhurõhukompensatsiooni ei oma. Seega on süsteemide näit alati korrelatsioonis õhurõhu muutusega. Kalibreerides madalrõhkonna ajal (98 000 Pa) ja mõõtes siis küllastuskontsentratsiooni 25 °C juures kõrgrõhkonna ajal (102 000 Pa) on küllastuskontsentratsioon nihkes vastavalt: 0,33 mg/l. Aastal 2004 oli õhurõhu standardhälve 1000 Pa. Mis arvutusmudel is kasvatab rõhukompensatsioonita mõõtesüsteemi määramatust 0,1 mg/l võrra (siin toimub loterii!!!).

$$\Delta C(O_2)_{sat}^{25C} = C(O_2)_{sat}^{25C} \cdot \frac{P_{mõõt} \min \epsilon - C(O_2)_{sat}^{25C}}{P_n} - C(O_2)_{sat}^{25C} \cdot \frac{P_{kalibreeri} \min \epsilon}{P_n}$$

## Kalibreerimine

- MJ2000 tüüpi seadmetel on võimalik kalibreerida vastavalt juhendile, nii vees kui õhus
- MJ2000 ei sisalda õhurõhu andurit ega kompenseeri kalibreerimiskeskonna lahustunud hapniku kontsentratsiooni muutusi seoses õhurõhu muutusega

31

## Kalibreerimine

- Täpsemate mõõtmiste vajadusel on vaja arvestada tegelikku lahustunud hapniku kontsentratsiooni ja kalibreerida vastavalt sellele ka mõõtesüsteemi tegelik näit mg/l
- Kalibreerimine 100% skaalas võib kaasa tuua ebatäpsuse (siin toimub loteri!)

~~100%~~

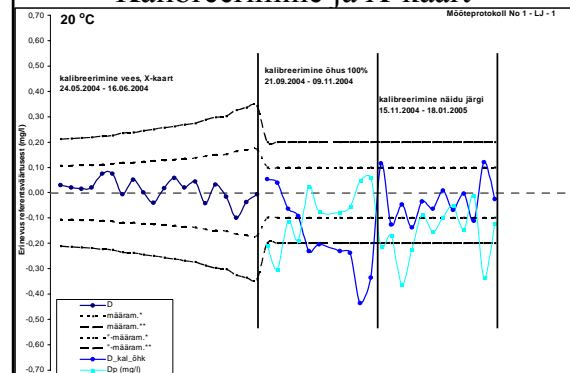
32

## Kalibreerimine

- Õhus kalibreerimine nõuab ruumi temperatuuri stabiilsust
- Empiirilisel on leitud, et MJ seadmel on õhus näit ca 4% kõrgem kui lahustuvuse väärtus samal temperatuuril ja rõhul vees
- Õhk on suurepärase referents keskkond X-kaardi tegemiseks

33

## Kalibreerimine ja X-kaart



## Kalibreerimine ja X-kaart

- Soovitame MJ mõõteseadmeid kalibreerida harvemini, kui et tihti ja süstemaatilise nihkega
- MJ mõõteseadmed on ajas stabiilsed, kuid peavad olema korralikult hooldatud
- Soovituslik on pidada X-kaarti, mis annab hea võimaluse hinnata seadme seisukorda ja viitab kalibreerimise vajadusele

35

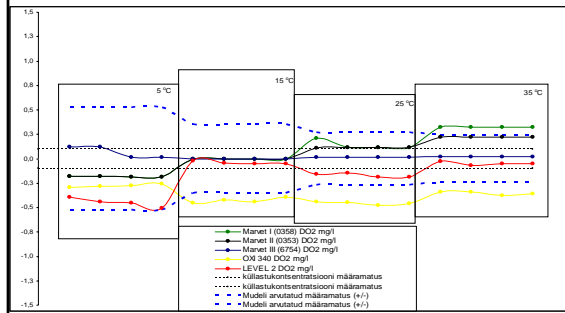
## Määramatuse arvutus

Estimation of Uncertainty in Electrochemical Amperometric Measurement of Dissolved Oxygen Concentration

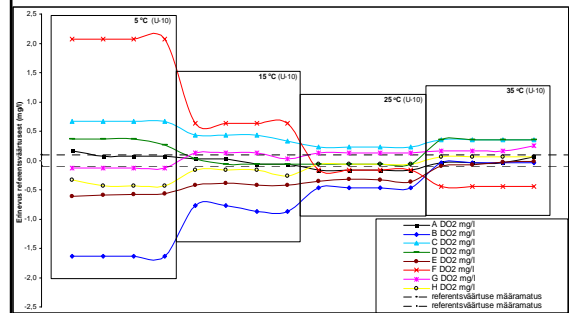
- uurimisrühma (Lauri Jalukse; Ivo Leito; Toomas Tenno; Aleksei Maširin) eesmärk oli välja töötada arvutusmudel määramatuse hindamiseks;
- välja töötatud arvutusmudel sisaldas ühtekokku 12 määramatuse allikat;
- peatselt on ilmunud interneti meie määramatuse arvutuse programm (mis loodetavasti sisaldab ka muid vajalikke abilisid);
- nimetatud programm peaks andma abi ka kalibreerimiseks ja X-kaardi tegemiseks

36

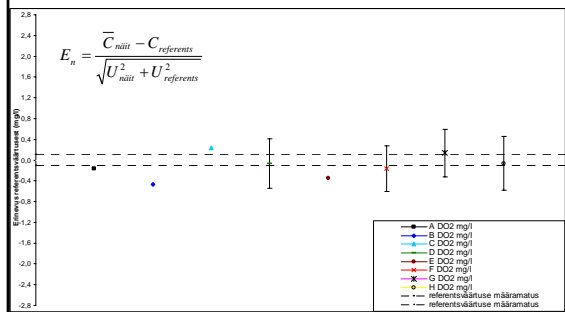
### Mudeli arvatud määramatus ja mõõtmine: 24.02.2004



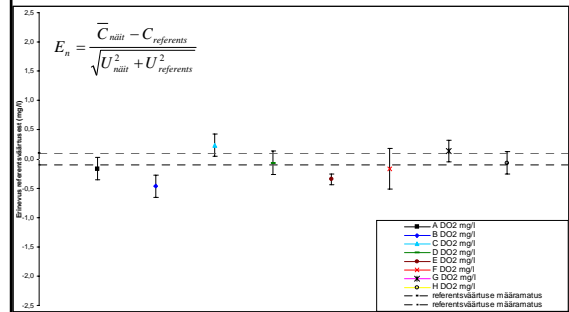
### Eelmisel aastal toimunud võrdlusemõõtmised



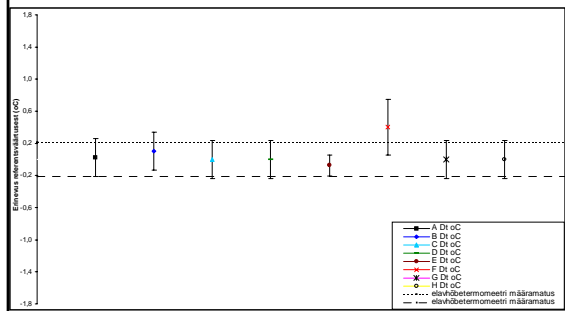
### Kooskõla hindamine 25 °C määramatuse arvutus vastavalt meie mudelile



### Kooskõla hindamine 25 °C määramatus hinnatud kalibreerimise dokumentatsiooni või manuaali järgi



### Kooskõla hindamine 25 °C määramatus hinnatud kalibreerimise dokumentatsiooni või manuaali järgi



Täna!