

■ РАЗРАБОТКА, ПРОИЗВОДСТВО СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ / DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF REFERENCE MATERIALS

DOI: 10.20915/2077-1177-2019-15-3-15-22

УДК 006.9:53.089.68: 543.24

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ В ОБЛАСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И КАЛОРИМЕТРИИ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

© А. М. Непомилуев, В. В. Казанцев, А. П. Шипицын

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»),
г. Екатеринбург, Российская Федерация
e-mail: kazantsev@uniim.ru

Поступила в редакцию – 10 мая 2019 г., после доработки – 31 мая 2019 г.

Принята к публикации – 3 июня 2019 г.

Цель данной работы – проведение анализа состояния и перспектив развития метрологического обеспечения и стандартизации в области термического анализа в России. Описаны основные характеристики стандартных образцов, применяемых для испытаний, градуировки, калибровки и поверки приборов термического анализа.

Ключевые слова: стандартные образцы, термический анализ, удельная энтальпия, удельная теплоемкость, теплота фазовых переходов

Ссылка при цитировании:

Непомилуев А. М., Казанцев В. В., Шипицын А. П. Перспективы разработки стандартных образцов термодинамических свойств для метрологического обеспечения измерений в области термического анализа и калориметрии в Российской Федерации // Стандартные образцы. 2019. Т. 15. № 3. С. 15–22. DOI 10.20915/2077-1177-2019-15-3-15-22.

For citation:

Neomiluev A. M., Kazantsev V. V., Shipitsyn A. P. Development of reference materials for thermodynamic properties: metrological support of measurements in the field of thermal analysis and calorimetry in Russia. Reference materials. 2019; 15(3): 15–22. DOI 10.20915/2077-1177-2019-15-3-15-22 (In Russ.).

* Материалы данной статьи переведены на английский язык и опубликованы в сборнике «Reference Materials in Measurement and Technology», издательство Springer.

DEVELOPMENT OF REFERENCE MATERIALS FOR THERMODYNAMIC PROPERTIES: METROLOGICAL SUPPORT OF MEASUREMENTS IN THE FIELD OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY IN RUSSIA

Andrey M. Nepomiluev, Vyacheslav V. Kazantsev, Artyom P. Shipitsyn

Ural Research Institute for Metrology (UNIIM),
Ekaterinburg, Russian Federation
e-mail: kazantsev@uniim.ru

Received – 10 May, 2019. Revised – 31 May, 2019.
Accepted for publication – 3 June, 2019.

This paper is aimed at analysing the current state and prospects of metrological support and standardisation in the field of thermal analysis in Russia. Main characteristics of reference materials used for testing, graduating, calibrating, and verifying thermal analysis instruments are described.

Keywords: reference materials, thermal analysis, specific enthalpy, specific heat, phase transition heat

Используемые в статье сокращения

ТА – термический анализ;
ГСО – стандартные образцы утвержденных типов
ДИЛ – дилатометрия
ДМА – динамический механический анализ
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
ДТА – дифференциальный термический анализ
ДЭА – диэлектрический анализ
СО – стандартные образцы
ТГА – термогравиметрический анализ
ТМА – термомеханический анализ

Abbreviations used in the article

TA – thermal analysis
SRM – standard reference materials
DIL – dilatometry
DMA – dynamic mechanical analysis
DSC – differential scanning calorimetry
DTA – differential thermal analysis
DEA – dielectric analysis
RM – reference materials
TGA – thermogravimetric analysis
TMA – thermomechanical analysis

Введение

Термический анализ (ТА) относится к числу наиболее динамично развивающихся методов исследования структуры и свойств веществ. Это касается, с одной стороны, быстрого расширения областей применения ТА в науке и промышленности. Методы ТА активно используются во всех областях химии, особенно широкое распространение они получили в химии полимеров. С другой стороны, непрерывно возрастают требования к термоаналитическому оборудованию с точки зрения увеличения его чувствительности, точности, разрешающей способности, снижения времени измерения с целью достижения высоких метрологических характеристик. В свою очередь, достижение требуемых метрологических характеристик аналитического оборудова-

ния невозможно без обеспечения его аттестованными стандартными образцами.

Обзор литературы

В настоящее время под ТА понимается целая группа методов, в которых физическое свойство вещества измеряется как функция температуры или времени, в то время как вещество подвергается воздействию программы с контролируемой температурой [1]. Температурная программа может включать нагревание, охлаждение с постоянной скоростью, выдержку при постоянной температуре (изотерма) и комбинацию этих режимов или режим модуляции температуры с заданием амплитуды и частоты. Классификация основных методов термического анализа [1] приведена в табл. 1.

Такие методы термического анализа, как дифференциальный термический анализ (ДТА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) в настоящее время являются одними из наиболее совершенных и высокочувствительных методов фазового анализа гетерогенных систем. Они позволяют определять не только темпера-

туру и энтальпию фазовых превращений, теплоёмкость и её зависимость от термодинамических параметров, но и кинетические характеристики физико-химических процессов в условиях линейного изменения температуры.

Следствием такого обширного перечня экспериментальных методов, объединяемых под термином

Таблица 1. Классификация основных методов ТА
Table 1. Classification of main TA methods

Название метода	Определение метода	Назначение метода
ДТА	Измеряется зависимость от температуры разности температур между веществом и эталонным материалом, которые подвергаются воздействию температурой программы	Исследование термических эффектов физических и химических процессов: температуры и энтальпии фазовых переходов и химических реакций; определение удельной теплоёмкости; исследование термостойкости. Количественный и качественный анализ фазового состава вещества
ДСК	Измеряется зависимость от температуры разности тепловых потоков в веществе и эталонном материале, подвергаемым воздействию температурой программы	
ТГА	Масса вещества измеряется как функция температуры или времени, в то время как вещество подвергается воздействию контролируемой температуры в заданной атмосфере	Изменения массы, происходящие в результате сорбции / десорбции вещества с поверхности или из объёма образца; из-за выделения газов в процессе пиролиза; окислительно-восстановительных реакций, происходящих при взаимодействии образца с атмосферой. Определение влажности, термической стабильности и химического состава вещества
ТМА	Деформация вещества под неосцилирующей нагрузкой измеряется как функция температуры или времени, в то время как вещество подвергается воздействию температурой программы в определенной атмосфере	Исследование фазовых переходов 2-го рода. Изучение вязкоупругих свойств веществ и материалов, характеристик жесткости и демпфирования; изменения размеров под статической и динамической (осциллирующей и неосциллирующей) нагрузкой. Исследование переходов стеклования в органических и неорганических системах
ДМА	Модуль упругости и модуль потерь вещества под колебательной нагрузкой измеряются как функция температуры, времени или частота колебаний, в то время как вещество подвергается воздействию температурой программы в заданной атмосфере	
ДИЛ	Размер образца, находящегося под незначительной нагрузкой, измеряется как функция температуры, в то время как образец подвергается воздействию температурой программы в заданной атмосфере	Измерение изменений размеров твердых, жидких, пастообразных веществ и порошков при программируемом изменении температуры при незначительной нагрузке на образец. Определение коэффициентов термического (линейного и объемного) расширения
ДЭА	Диэлектрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость или емкость) и диэлектрические потери (проводимость) вещества, находящегося в осциллирующем электрическом поле, измеряются как функция температуры или времени, в то время как образец подвергается воздействию температурой программы в заданной атмосфере	Определение диэлектрической постоянной, фактора потерь, проводимости, сопротивление (ионной вязкости); коэффициент отверждения (степени сшивания) полимеров

«Термический анализ», является большая номенклатура средств измерений внесённых в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений ведущими фирмами- производителями термоаналитического оборудования, такими как «Netzsch-Geratebau GmbH» (Германия), «TA Instruments» и «PerkinElmer, Inc» (США), «Setaram Instrumentation» (Франция) и «Mettler-Toledo AG» (Швейцария). По состоянию на 2018 г., количество средств измерений в области ТА составило около 130 моделей (табл. 2). Несомненным лидером среди них является «Netzsch-Geratebau GmbH» (Германия), на долю которой приходится 34 % (44 модели) от числа внесённых в Госреестр СИ, компания занимает примерно 70 % рынка термоаналитического оборудования в России.

Из 129 моделей средств измерений утверждённого типа одних только ДСК насчитывается около 40 типов, которые перекрывают достаточно широкий диапазон температур: от минус 180 до 1650 °С. В последнее время на рынке появился ряд высокотемпературных приборов, верхняя граница рабочего диапазона которых составляет 2000 °С (DSC 404 F1/F3 Pegasus, STA 449 F1 Jupiter, Netzsch, Германия), 2400 °С (STA 449 F3 Jupiter, «Netzsch», Германия; SETSYS Evolution TGA-DTA/DSC, «Setaram Instrumentation», Франция) и даже 2800 °С (DIL 402 Expedit HT, «Netzsch», Германия).

Стандартные образцы (СО) теплофизических свойств являются традиционным средством обеспечения единства измерений в различных видах ТА. Так как одними из основных параметров, измеряемых при ТА различных веществ являются температура, энтальпия (теплота) фазовых превращений и удельная теплоёмкость, калибровку и поверку средств измерений по температуре и энтальпии осуществляют с помощью СО температуры и теплоты плавления. При этом необходимо иметь СО различных типов на основе материалов, отличающихся температурой и энтальпией фа-

зовых превращений. Ведущие фирмы, производящие СИ для ТА, предлагают своим пользователям широкий спектр средств для калибровки и градуировки измерительных ячеек, изготовленных из различных материалов. Например, перечень калибровочных образцов мирового лидера в производстве термоаналитического оборудования «Netzsch Geratebau GmbH» (Германия) составляет 24 наименования и охватывает практически весь интервал температуры и удельной энтальпии. В него входят как металлы, так и неметаллы – по 12 наименований каждого типа (табл. 3). Однако не все приведённые в табл. 3 вещества аттестованы в качестве стандартных образцов утвержденных типов (ГСО), или standard reference materials – SRM.

Во ФГУП «УНИИМ», который является компетентным изготовителем стандартных образцов теплофизических свойств (СОТС), разработано 9 типов СО теплофизических свойств (СОТС) на основе корунда, хлористого калия, нержавеющей стали, галлия, индия, олова, цинка, сурьмы и молибдена (табл. 4), которыми оснащены метрологические службы более 300 предприятий, научно-исследовательских организаций и учебных заведений.

Разработка и аттестация стандартных образцов выполнялась в соответствии Государственной поверочной схемой для средств измерений удельной энтальпии и удельной теплоёмкости твёрдых тел в диапазоне температур от 700 до 1800 К [2], с использованием Государственного первичного специального эталона единиц удельной энтальпии и удельной теплоёмкости твёрдых тел в диапазоне температур от 700 до 1800 К ГЭТ 67–2013¹ [3].

¹ ГЭТ 67–2013 Государственный первичный специальный эталон единиц удельной энтальпии и удельной теплоёмкости твёрдых тел в диапазоне температур от 700 до 1800 К // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397945>

Таблица 2. Основные производители термоаналитического оборудования

Table 2. Main manufacturers of thermo-analytical equipment

Фирма-производитель	Количество средств измерений утверждённых типов по состоянию на 2018 г.
«Netzsch-Geratebau GmbH» (Германия)	44
«TA Instruments» (США)	29
«PerkinElmer, Inc» (США)	16
«Setaram Instrumentation» (Франция)	19
«Mettler-Toledo AG» (Швейцария)	21
	Итого: 129

Таблица 3. Перечень стандартных образцов, поставляемых «Netzsch» для калибровки (градуировки) приборов термического анализа

Table 3. List of RMs supplied by Netzsch for calibrating (graduating) TA instruments

Вещество	Температура плавления (фазового перехода)		Энтальпия (теплота) фазового перехода, Дж/г	Примечание
	°C	K		
C ₆ H ₁₂	-87,0	186,0	-79,4	
C ₁₀ H ₁₆	-64,7	208,3	-22,3	
Hg	-38,8	234,2	-11,4	
H ₂ O	0,0	273,0	-333,4	
Ga	29,8	302,8	-80,0	
C ₁₂ H ₁₀	69,2	342,2	-120,5	
C ₆ H ₅ COOH	122,4	395,4	-147,4	
KNO ₃	128,7	401,7	-50,0	только для металлических тиглей
In	156,6	429,6	-28,6	
RbNO ₃	164,2	437,2	-26,6	только для металлических тиглей
Sn	231,9	504,9	-60,5	только для керамических тиглей
Bi	271,4	544,4	-53,1	только для керамических тиглей
KClO ₄	300,8	573,8	-104,9	только для металлических тиглей
Pb	327,5	600,5	-23,0	только для керамических тиглей
Zn	419,5	692,5	-107,5	только для керамических тиглей
Ag ₂ SO ₄	426,4	699,4	-51,0	только для металлических тиглей
CsCl	476,0	749,0	-17,2	только для металлических тиглей
Al	660,3	933,3	-397,0	только для керамических тиглей
K ₂ CrO ₄	668,0	941,0	-37,0	только для металлических тиглей
BaCO ₃	808,0	1081,0	-94,9	только для металлических тиглей
Ag	961,8	1234,8	-104,6	только для керамических тиглей
Au	1064,2	1337,2	-63,7	только для керамических тиглей
Ni	1455,0	1728,0	-290,4	только для керамических тиглей
Pd	1554,8	1827,8	-157,3	только для керамических тиглей

Таблица 4. Перечень ГСО теплофизических свойств

Table 4. List of GSO for thermophysical properties

Номер в Госреестре СО, материал СО	Аттестуемая характеристика	Диапазон аттестованной характеристики	Погрешность (±)
ГСО 149–86П, корунд	удельная энтальпия, удельная теплоемкость	-96,2...2477,3 кДж/кг 0,09...1,4 кДж/(кг·К)	(0,1–0,3)% (0,1–1,5)%
ГСО 886–76, нержавеющая сталь	удельная энтальпия, удельная теплоемкость	51,6...629,4 кДж/кг 0,49...0,65 кДж/(кг·К)	1 % 1,5 %
ГСО 10898–2017, молибден	удельная энтальпия, удельная теплоемкость	107,6...456,4 кДж/кг 0,28...0,36 кДж/(кг·К)	(0,1–0,3)% (0,3–0,8)%

Продолжение табл. 4
Table 4 continuation

Номер в Госреестре СО, материал СО	Аттестуемая характеристика	Диапазон аттестованной характеристики	Погрешность ($\pm$)
ГСО 1363–78, хлористый калий	удельная энтальпия, удельная теплоемкость, удельная теплота плавления, температура плавления	121,8...541,6 кДж/кг 0,73...0,84 кДж/(кг·К) 357,29 кДж/кг 1044,75 К	0,3 % 1 % 0,5 % 0,6 К
ГСО 2312–82, галлий	температура плавления	303,04 К	0,06 К
ГСО 2313–82, индий	температура плавления, удельная теплота плавления	429,85 К 28,58 кДж/кг	0,06 К 0,12 кДж/кг
ГСО 2314–82, олово	температура плавления, удельная теплота плавления	505,20 К 59,92 кДж/кг	0,12 К 0,25 кДж/кг
ГСО 2315–82, цинк	температура плавления	692,71 К	0,26 К
ГСО 2316–82, сурьма	температура кристаллизации	903,76 К	0,03 К

Из анализа данных, приведённых в табл. 3 и 4, следует, что перечень материалов, поставляемых фирмами-производителями термоаналитического оборудования для калибровки выпускаемых приборов, заметно шире перечня ГСО. Аналогичная ситуация наблюдается не только в России, но и в других странах. Например, перечень стандартных образцов теплофизических свойств, предлагаемых NIST (США), составляет тоже 9 наименований (табл. 5), при этом перечень материалов, рекомендованных [4] для калибровки термоаналитического оборудования по температуре плавления, составляет 20 наименований и включает такие материалы, как Pt ($T_{пл} = 1772\text{ }^{\circ}\text{C}$) и Rh ($T_{пл} = 1963\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Дальнейшее развитие термических методов анализа материалов идёт в нескольких направлениях. Одной из основных тенденций в развития методов ТА было и остаётся увеличение точности измерений теплоёмкости веществ, температур и энтальпий физико-химических превращений. Другой не менее важной задачей является увеличение быстродействия, чувствительности и, как следствие, разрешающей способности по температуре термоаналитического оборудования. При этом происходит постепенное расширение температурного интервала измерений. Всё вышесказанное приводит к выводу о необходимости расширения ассортимента ГСО (SRM), используемых для испытания, градуировки,

Таблица 5. Перечень стандартных образцов (SRM) теплофизических свойств NIST
Table 5. List of Reference Materials (SRMs) for thermophysical properties (NIST)

Номер	Название
SRM 720	сапфир синтетический
SRM 2232	индий
SRM 2220	олово
SRM 2234	галлий
SRM 781D 2	молибден
SRM 2235	висмут
SRM 2225	ртуть
SRM 705a	полистерен

калибровки и поверки термоаналитического оборудования. При этом стандартные образцы должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- высокая степень чистоты (не менее 99,999 % основного вещества);
- точно установленные характеристики фазовых переходов;
- устойчивость на воздухе и к воздействию излучения;
- химическая стабильность в температурном диапазоне и атмосфере эксплуатации;
- низкое давление насыщенного пара при температуре фазового перехода;
- инертность по отношению к материалу тигля в температурном диапазоне и атмосфере эксплуатации;

- близкие к исследуемым образцам теплофизические (теплоемкость, теплопроводность) и физические (масса, геометрические размеры) характеристики.

Заключение

Активное развитие методов ТА и рост объемов производства термоаналитического оборудования требуют значительного расширения ассортимента стандартных образцов теплофизических свойств на основе рекомендаций изложенных в [5–7].

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. ASTM E473–16 Standard Terminology Relating to Thermal Analysis and Rheology.
2. ГОСТ Р 8.872–214 Государственная поверочная схема для средств измерений удельной энтальпии и удельной теплоёмкости твёрдых тел в диапазоне температур от 700 до 1800 К.
3. Государственный первичный специальный эталон единиц удельной энтальпии и удельной теплоёмкости твёрдых тел в диапазоне температур от 700 до 1800 К ГЭТ 67–2013 / В. В. Казанцев, В. И. Черепанов, В. Н. Сенникова, М. В. Аверкиев // Измерительная техника. 2015. № 2. С. 11–17.
4. ASTM E967–08 Standard Test Method for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analyzers.
5. ISO 11357–1:2016 Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 1: General principles.
6. Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis / R. Sabbah, An Xu-Wu, J. S. Chickos, M. L. Planas Leitão et. al. // Thermochimica Acta. 1999, vol. 331, pp. 93–204.
7. Standard, calibration and guidelines in microcalorimetry. Part 2. Calibration standards for differential scanning calorimetry (IUPAC Technical Report) / G. D. Gatta, M. J. Richardson, S. M. Sarge, S. Stolen // Pure. Appl. Chem. 2006, vol. 78, № 7, pp. 1455–1476.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Непомилуев Андрей Михайлович – старший научный сотрудник лаборатории метрологии термометрии и поверхностной плотности ФГУП «УНИИМ». Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4

REFERENCES

1. ASTM E473–16 Standard Terminology Relating to Thermal Analysis and Rheology.
2. GOST R 8.872–214 State verification schedule for means of measuring specific enthalpy and specific heat of solids in the range of temperature from 700 to 1800 K (In Russ.).
3. Kazantsev V. V., Cherepanov V. I., Sennikova V. N., Averkiev M. V. National primary special standard GET 67–2013 for the units of specific enthalpy and specific heat of solids at temperatures in the 700–1800 K range. Measurement techniques. 2015, No. 2, pp. 11–17. (In Russ.).
4. ASTM E967–08 Standard Test Method for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analyzers.
5. ISO 11357–1: 2016 Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 1: General principles.
6. Sabbah R., An Xu-Wu, Chickos J. S., Planas Leitão M. L., Roux M. V., Torres L. A. Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis. Thermochimica Acta. 1999, vol. 331, pp. 93–204.
7. Gatta G. D., Richardson M. J., Sarge S. M., Stolen S. Standard and calibration and guidelines in microcalorimetry. Part 2. Calibration standards for differential scanning calorimetry (IUPAC Technical Report). Pure. Appl. Chem. 2006, vol. 78, № 7, pp. 1455–1476.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Andrey M. Nepomiluev – Senior Researcher, Laboratory of Metrology, Thermometry and Surface Density of Ural Research Institute for Metrology (UNIIM). 4 Krasnoarmeyskaia St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation

Казанцев Вячеслав Васильевич – канд. хим. наук, заместитель директора по научной работе ФГУП «УНИИМ». Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4
e-mail: kazantsev@uniim.ru

Шипицын Артем Павлович – инженер ФГУП «УНИИМ». Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4

Vyacheslav V. Kazantsev – Ph. D. (Chem.), Sciences, Deputy Director for Scientific Work of Ural Research Institute for Metrology (UNIIM). 4 Krasnoarmeyskaia St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation
e-mail: kazantsev@uniim.ru

Artyom P. Shipitsyn – Engineer, Laboratory of Metrology, Thermometry and Surface Density of Ural Research Institute for Metrology (UNIIM). 4 Krasnoarmeyskaia St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation