

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья

УДК 53.082.63

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-1-17-27>



Стандартные образцы температуры фазовых переходов органических веществ на основе ацетата натрия безводного и метансульфоната натрия

А. П. Шипицын , А. М. Непомилуев , А. Е. Тюрнина

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Россия
 shipitsyn@uniim.ru

Аннотация: С научно-технологическим прогрессом в области метрологического надзора, химической и фармацевтической промышленности возрастают требования к приборам термического анализа с точки зрения увеличения диапазонов измерений и повышения их точности. Для метрологического обеспечения применяемых приборов термического анализа и прослеживаемости к основным единицам физических величин приобретает особую актуальность изучение определения температуры плавления органических веществ.

Цель исследования состояла в апробации возможности использования органических веществ на основе ацетата натрия и метансульфоната натрия в качестве стандартов температуры фазовых переходов для материалов-кандидатов в стандартные образцы температуры фазовых переходов (СО), прослеживаемых к единице SI величины «температура».

Процедуру измерений температуры фазовых переходов (температуры плавления) проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии с применением термоанализатора STA 449 F5 JUPITER из состава Государственного первичного эталона ГЭТ 173–2017. Определение аттестованного значения СО проводили в соответствии с ГОСТ ISO Guide 35–2015, были оценены вклады в неопределенность от неоднородности исходных материалов, исследована кратковременная и долговременная стабильность материалов.

Полученные метрологические характеристики исследуемой партии СО: интервал допускаемых аттестуемых характеристик температуры плавления фазового перехода у ацетата натрия безводного (328,35–330,35) °С, у метансульфоната натрия (352,05–354,05) °С. Сопоставление аттестованных значений температуры плавления разработанных СО со справочными значениями температуры плавления, представленными в IUPAC, показали, что аттестованные характеристики СО согласуются в пределах $\pm 1,4$ °С.

Теоретическая значимость полученных результатов заключается в доказательстве возможности применения метода дифференциальной сканирующей калориметрии для разработки стандартных образцов утвержденного типа температуры фазовых переходов (набор СО ТПКР) ГСО 11928–2022/ГСО 11929–2022.

Практическая значимость полученных результатов заключается в возможности установления и контроля калибровочной зависимости средств измерений термического анализа; аттестации методик (методов) измерений и контроля точности результатов измерений температуры фазовых переходов металлов, солей металлов, оксидов металлов, полимерных материалов, органических и неорганических веществ.

Ключевые слова: стандартные образцы, термический анализ, температура фазовых переходов, температуры плавления, ацетат натрия безводный, метансульфонат натрия, методика измерений, калибровка, градуировка

Используемые сокращения: ТА – Термический анализ; ДСК – метод дифференциальной сканирующей калориметрии; ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений; ГСО – стандартные образцы утвержденного типа; ТС – термопреобразователь сопротивления

Ссылка при цитировании: Шипицын А. П., Непомилуев А. М., Тюрнина А. Е. Стандартные образцы температуры фазовых переходов органических веществ на основе ацетата натрия безводного и метансульфоната натрия // Эталон. Стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 1. С. 17–27. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-1-17-27>

Статья поступила в редакцию 17.10.2022; одобрена после рецензирования 30.11.2022; принята к публикации 25.12.2022.

REFERENCE MATERIALS

Research Article

Certified Reference Materials for Phase Transition Temperatures of Organic Substances On the Basis of Anhydrous Sodium Acetate and Sodium Methansulfonate

Artyom P. Shipitsyn , Andrei M. Nepomiluev , Anastasiya E. Tyurnina 

UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, Yekaterinburg, Russia
 shipitsyn@uniim.ru

Abstract: The requirements for thermal analysis instruments are increasing in terms of increasing the measurement ranges and improving their accuracy due to the development of scientific and technological progress in the field of metrological supervision, chemical and pharmaceutical industries. The study of determining the melting point of organic substances is of particular relevance for the metrological support of the applied thermal analysis instruments and traceability to the base units of physical quantities.

The purpose of the research was to test the possibility of using organic substances on the basis of sodium acetate and sodium methanesulfonate as phase transition temperatures standards for candidate material to certified reference materials for phase transition temperatures (CRMs) traceable to the SI unit of the «temperature» value.

The procedure for measuring the phase transition temperatures (melting point) was performed by differential scanning calorimetry using an STA 449 F5 JUPITER thermal analyzer from the GET 173–2017 State Primary Standard. The determination of the CRM certified value was performed in accordance with GOST ISO Guide 35–2015, the contributions to the uncertainty from the heterogeneity of the starting materials were evaluated, and the short-term and long-term stability of the materials were studied.

The obtained metrological characteristics of the investigated batch of CRMs are as follows: the range of permissible certified characteristics of the melting point of the phase transition for anhydrous sodium acetate (328.35–330.35) °C, for sodium methanesulfonate (352.05–354.05) °C. Comparison of the certified melting point values of the developed CRMs with the reference melting point values presented in IUPAC showed that the certified characteristics of the CRMs are consistent within ± 1.4 °C.

The theoretical significance of the obtained results lies in the proof of the possibility of applying the method of differential scanning calorimetry for the development of certified reference materials for phase transition temperatures (a set of TPKR CRMs) GSO 11928–2022/GSO 11929–2022.

The practical significance of the results obtained makes it possible to expand the possibility of establishing and controlling the calibration dependence of thermal analysis measuring instruments; certification of measurement procedures (methods) and accuracy control of the measurement results of the phase transition temperatures of metals, metal salts, metal oxides, polymeric materials, organic and inorganic substances.

Keywords: reference material, thermal analysis, phase transition temperatures, melting point, anhydrous sodium acetate, sodium methanesulfonate, measurement procedure, calibration, standardization

Abbreviations used: TA – thermal analysis; DSC – differential scanning calorimetry; FIF EUM – Federal information fund for ensuring the uniformity of measurements; CRM – certified reference material; RTD – resistance temperature detector

For citation: Shipitsyn A. P., Nepomiluev A. M., Tyurnina A. E. Certified reference materials for phase transition temperatures of organic substances on the basis of anhydrous sodium acetate and sodium methansulfonate. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2023;19(1):17–27. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-1-17-27>

The article was submitted 17.10.2022; approved after reviewing 30.11.2022; accepted for publication 25.12.2022.

Введение

ТА является востребованным видом измерений в фармацевтической, химической и других отраслях промышленности [1]. В частности, одним из самых эффективных методов ТА является метод ДСК [2]. Помимо широкого применения для определения температуры и удельной энтальпии плавления органических веществ метод ДСК применяется для исследования полимеров [3–5] и неорганических веществ [6]. Средства измерений температуры плавления применяются научно-исследовательскими и испытательными лабораториями для определения и контроля температуры плавления, каплепадения и размягчения, используемых при разработке и производстве широкой номенклатуры материалов. Получаемые значения теплофизических величин важны для выбора оптимальной температуры технологических процессов, определения наилучших условий хранения материалов, их рабочей температуры при эксплуатации, а также для испытаний косметических средств, жиров и веществ с воскообразной консистенцией. Требования к приборам ТА постоянно возрастают, и это связано с их незаменимостью при решении большинства научных и производственно-технологических задач [7]. В частности, это касается различных типов анализаторов температуры фазовых переходов, в том числе температуры плавления, кипения и различных промежуточных состояний веществ и материалов. Проведенный анализ данных в ФИФ ОЕИ показал, что в настоящее время на территории РФ зарегистрировано более 10 типов анализаторов, таких фирм как Mettler-Toledo GmbH, Bibby Scientific Limited, BUCHI Labortechnik AG и др.

Необходимость создания стандартных образцов температуры фазовых переходов органических веществ связана с тем, что у некоторых типов анализаторов

(например, рег. № 59055-14 и рег. № 67807-17 в ФИФ ОЕИ) погрешность в диапазоне измерений от 180 °C до 400 °C не нормировалась ввиду отсутствия соответствующих стандартных образцов (ГСО). Метрологическое обеспечение осуществлялось при помощи стандартных образцов температуры плавления на основе бензофенона (температура плавления ~ 48 °C) и бензойной кислоты (температура плавления ~ 122 °C). Для других анализаторов (например, рег. № 41280-14, рег. № 71833-18) в дополнение к бензофенону и бензойной кислоте метрологическое обеспечение осуществлялось с помощью ГСО на основе кофеина (температура плавления ~ 238 °C), а также путем применения малогабаритного платинового термопреобразователя сопротивления (ТС). В то же время метрологическое обеспечение с помощью ГСО имеет ряд преимуществ по сравнению с измерением температуры путем сличения с ТС (особенно при калибровке / градуировке): удобство проведения измерений, повышение скорости измерений, непосредственный контакт ГСО с измерительной ячейкой (отсутствие температурных градиентов, связанных с размещением ТС вблизи стенок ячейки прибора).

Таким образом, для метрологического обеспечения СИ более высокой температуры и прослеживаемости к основным единицам физических величин, приобретает особую актуальность изучение определения температуры и удельной энтальпии плавления органических веществ.

Цель настоящего исследования состоит в апробации использования органических веществ на основе ацетата натрия безводного и метансульфоната натрия в качестве стандартов температуры фазовых переходов для материалов-кандидатов в стандартные образцы температуры фазовых переходов, прослеживаемых к единице SI величины «температура» (K (°C)).

Материалы и методы

Реактивы

Ацетат натрия безводный ($C_2H_3O_2Na$) и метансульфонат натрия (CH_3NaO_3S) представляют собой порошок вещества с массовой долей основного компонента (98,0–98,5)%.

Материалами-кандидатами СО были выбраны вещества, имеющие наиболее близкие к верхнему пределу диапазона измерений средств измерений температуры фазового перехода первого рода (плавления).

Оборудование

Термоанализатор STA 449 F5 JUPITER (NETZSCH, Германия), из состава государственного первичного эталона единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173–2017, реализующий метод ДСК.

Измерения массы исходного материала проводили на весах лабораторных I (специального) класса точности (Sartorius, Германия) с дискретностью взвешивания 10 мкг и расширенной неопределенностью 80 мкг. Значения массы тигля и массы тигля с навеской получали при десяти параллельных измерениях. Массу навески находили по разности масс.

Методы и процедура исследований

Метод ДСК широко применяется для определения температуры и удельной энтальпии плавления органических веществ [8]. Особенно интенсивно исследуются теплоаккумулирующие материалы [9]. В частности, на основе таких органических соединений, как миристиновая, пальмитиновая и стеариновая кислота [10], сложные эфиры и жирные кислоты [11], проводятся исследования и других теплофизических характеристик органических веществ [12–14]. Дополнительно в пользу данного метода свидетельствует то, что материалы на основе бензофенона ГСО 11070–2018 и бензойной кислоты ГСО 11071–2018 были охарактеризованы этим же методом.

Исследования СО были проведены с использованием аттестованной методики измерений (МИ)

ФР.1.32.2022.42988 в ФИФ ОЕИ, показатели МИ измерений представлены в табл. 1.

Воздействие факторов, влияющих на точность измерений, было сведено к минимуму, а именно:

– тигель: для измерений органических веществ изготовители приборов термического анализа рекомендуют использовать тигли из Pt, чтобы избежать взаимодействия исследуемого материала с материалом тигля, в соответствии с ASTM E967–08. В целях более равномерного распределения тепла в образце использовались закрытые тигли;

– образец: для повышения теплопередачи, а соответственно и точности измерений, очень важен хороший контакт между материалом и дном тигля. В связи с этим были применены плоскодонные тигли. Исходный материал размещался в тигле так, чтобы скрыть дно полностью, после чего проводилось компактирование с помощью специальной оснастки, что является распространенным приемом при пробоподготовке [14]. Масса навесок не превышала 20 мг, чтобы снизить влияние «эффекта массы» и повысить соотношение сигнал/шум > 10 [10, 12, 14], что указано в ГОСТ Р 57931–2017;

– атмосфера: для прецизионных измерений необходимо использовать газ с низкой теплопроводностью, поэтому измерения проводили в атмосфере N_2 чистотой 99,99% при расходе 40 мл/мин.;

– калибровка СИ по температуре: использовался термоанализатор, прошедший калибровку с применением стандартных образцов температуры и теплоты фазовых переходов (комплект СОТСФ) ГСО 2312–82/2316–82. В частности, Ga, In и Sn имеют показатели точности, которые соответствуют рабочим эталонам 1 разряда по второй части государственной поверочной схемы для средств измерений температуры (ГОСТ 8.558–2009). Такая процедура широко применяется научно-исследовательскими организациями для калибровки приборов перед проведением прецизионных измерений, в частности по In и Sn [12–15], согласно рекомендациям ASTM E967–08;

Таблица 1. Диапазоны измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости, внутрिलाбораторной прецизионности, суммарной стандартной и расширенной неопределенности
Table 1. Measurement ranges, values for accuracy, trueness, repeatability, intralaboratory precision, combined standard and expanded uncertainty

Диапазон измерений, °C	Показатель повторяемости, °C	Показатель внутрिलाб. прециз., °C	Показатель правильности, °C	Показатель точности, °C	Суммарная стандартная неопределенность, °C	Расширенная абсолютная неопределенность, °C $P = 0,95$ и $k = 2$
от 200 до 400 вкл.	0,01	0,05	0,12	0,17	0,085	0,17

– чувствительность средств измерений: для повышения чувствительности применен держатель образцов в исполнении DSC/TG (а не DTA/TG) с чувствительностью 1,2 мкВ/мВт;

– скорость нагрева: ввиду того, что более высокие скорости нагрева приводили к сдвигу тепловых эффектов в область более высоких температур, в ходе исследований СО использовали режим нагрева со скоростью 1,0 °С/мин. Данное значение указано в методиках поверки на СИ рег. № 41280 и рег. № 85498 в ФИФ ОЕИ. Дополнительным аргументом в пользу выбранной скорости послужило то, что в мировой практике при анализе аналогичных материалов применяются скорости от 0,5 °С/мин. до 2 °С/мин. [14–17].

Таким образом, можно утверждать, что установление аттестованных значений при иных скоростях увеличит трудоемкость как для пользователей приборов при проведении их калибровки, так и для организаций, осуществляющих поверку таких приборов.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные данные при определении аттестованных значений СО приведены на рис. 1, 2.

Термограммы, представленные на рис. 1, 2, обработаны в соответствии с МИ. Полученные данные показывают, что полученное значение СКО результатов измерений не превышает 0,01 °С, что соответствует требованиям МИ.

С учетом того что многие органические вещества активно сублимируют при высоких температурах [18], были проведены измерения потери массы исследуемых материалов. На рис. 3. представлены результаты по ацетату натрия безводному.

Исходя из данных, представленных на термограмме, приведенной на рис. 3, потеря массы в течение 6 часов нагрева, 2,5 часа из которых СО находился при температуре выше температуры плавления, изменилась на 5%, что в пересчете составляет 0,66 мг. При этом значение температуры плавления изменилось в пределах 0,03 °С, что свидетельствует о незначительном влиянии потери массы на аттестованное значение СО и низкой скорости сублимации.

Полученные метрологические характеристики исследуемой партии СО представлены в табл. 2.

Интервал значений, указанный в описании типа СО, у ацетата натрия безводного от 328,35 °С до 330,35 °С, у метансульфоната натрия от 352,05 °С до 354,05 °С, что обусловлено различием массовой доли основного компонента от партии к партии при последующей аттестации материалов в качестве стандартных образцов.

Полученные аттестованные значения температуры плавления СО на основе ацетата натрия безводного согласуются в пределах $\pm 1,4$ °С с литературными справочными значениями [19–21], как показано в табл. 3.

Данные об исследовании метансульфоната натрия с аналогичным химическим составом отсутствуют.

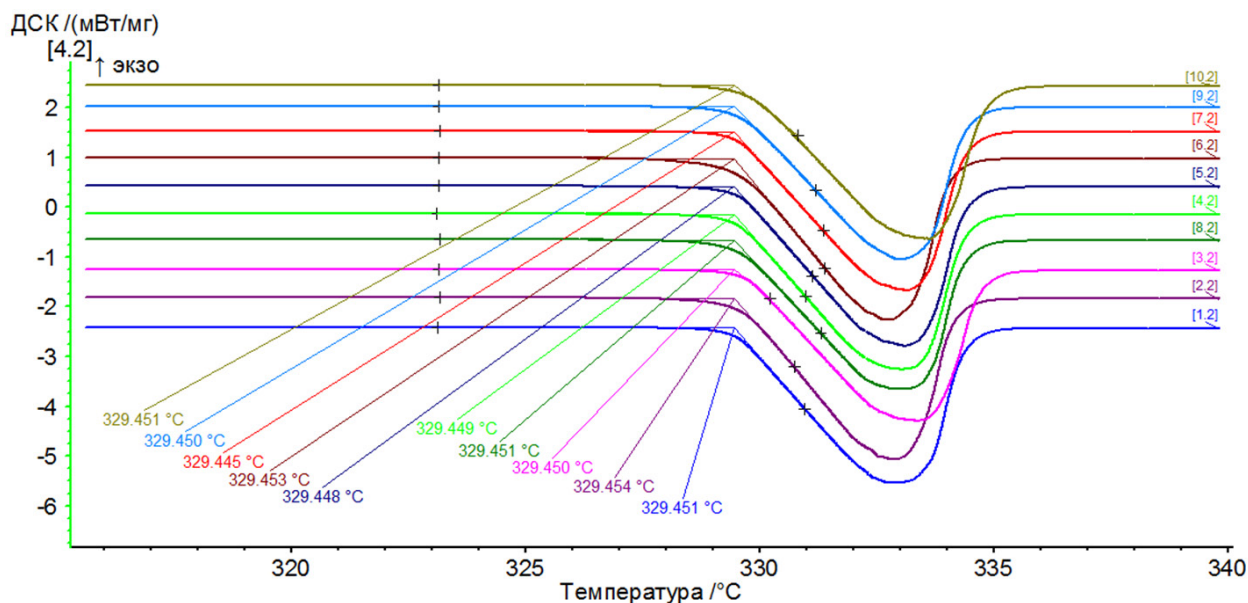


Рис. 1. Термограмма ацетата натрия безводного
Fig. 1. The thermogram of anhydrous sodium acetate

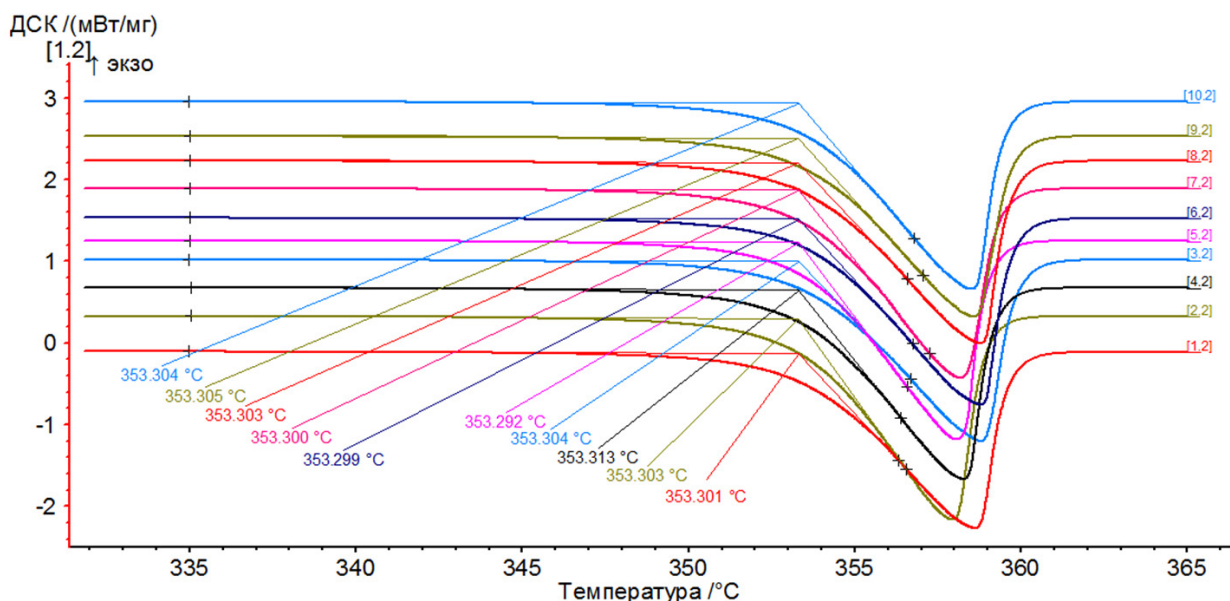


Рис. 2. Термограмма метансульфоната натрия
Fig. 2. The thermogram of sodium methanesulfonate

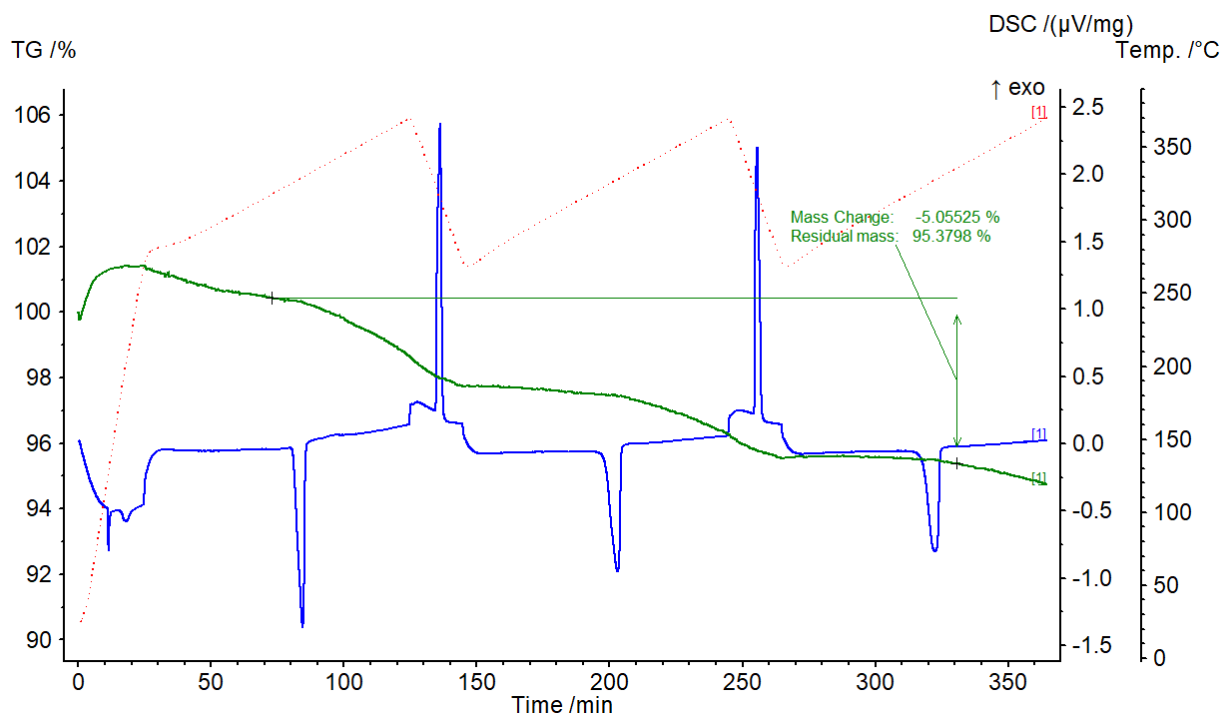


Рис. 3. Потеря массы ацетата натрия безводного
Fig. 3. The mass loss of anhydrous sodium acetate

Принимая во внимание полученные результаты по ацетату натрия безводному и учитывая правильность выбранного метода и условий эксперимента, считаем, что полученные значения являются представительными.

Прослеживаемость аттестованных значений температуры фазового перехода ацетата натрия безводного и метансульфоната натрия обеспечена к единице SI величины «температура», воспроизводимой

Таблица 2. Метрологические характеристики стандартных образцов температуры фазовых переходов (температура плавления)

Table 2. Metrological characteristics of reference materials for phase transition temperatures (melting point)

Аттестуемая характеристика температуры фазовых переходов	Аттестованное значение*	Границы абсолютной погрешности при $P=0,95$	Абсолютная расширенная неопределенность при $P=0,95$ и $k=2$
Температура плавления, ацетата натрия безводного ($C_2H_3O_2Na$), °C	329,45	$\pm 0,20$	0,20
Температура плавления, метансульфоната натрия (CH_3NaO_3S), °C	353,30	$\pm 0,20$	0,20

* Метрологические характеристики СО приведены для режима нагрева со скоростью 1,0 °C/мин.

Таблица 3. Сопоставление аттестованных значений температуры СО плавления ацетата натрия безводного с литературными справочными значениями, значения указаны в °C

Table 3. Comparison of the certified values of the temperature of the CRM melting point of anhydrous sodium acetate with the literature reference values, the values are indicated in °C

Аттестованное значение УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»	[19]	[20]	[21]
329,45	329,62	328,10	328,20

ГЭТ 34–2020, посредством применения при измерениях температуры фазового перехода стандартных образцов ГСО 2312–82/2316–82.

Вышеописанная процедура может быть рекомендована для определения теплофизических характеристик аналогичных веществ, например, таких как сахарин, ванилин и др.

Заключение

Целью настоящей работы являлась апробация результатов исследований применения органических веществ на основе ацетата натрия безводного и метансульфоната натрия в качестве стандартов температуры фазовых переходов для разработки стандартных образцов утвержденного типа температуры фазовых переходов, прослеживаемых к единице SI величины «температура».

В ходе экспериментальных исследований доказана возможность применения процедуры измерений температуры фазовых переходов (плавления) методом дифференциальной сканирующей калориметрии с применением термоанализатора STA 449 F5 JUPITER из состава ГЭТ 173–2017. Процедуру проводили в соответствии с ГОСТ ISO Guide 35–2015. Были оценены вклады в неопределенность от неоднородности исходных материалов, исследованы кратковременная и долговременная стабильность материалов, определены аттестованные значения СО.

Полученные метрологические характеристики исследуемой партии СО: интервал допускаемых аттестуемых характеристик температуры плавления фазового перехода у ацетата натрия безводного (328,35–330,35) °C, у метансульфоната натрия (352,05–354,05) °C. Показано, что аттестованные значения температуры плавления разработанных СО согласуются в пределах $\pm 1,4$ °C со справочными значениями, представленными в IUPAC.

Разработанные СО прошли метрологическую экспертизу и внесены в Реестр утвержденных типов стандартных образцов ФИФ ОЕИ в качестве комплекта стандартных образцов температуры фазовых переходов (набор СО ТПКР) ГСО 11928–2022/ГСО 11929–2022.

Теоретическая значимость полученных результатов заключается в доказательстве возможности применения метода дифференциальной сканирующей калориметрии для проведения испытаний в целях утверждения типа для определения теплофизических характеристик органических веществ на основе ацетата натрия безводного и метансульфоната натрия, а также аналогичных веществ, например, таких как сахарин, ванилин и др.

Практическая значимость полученных результатов заключается в возможности установления и контроля стабильности калибровочной зависимости средств измерений термического анализа; аттестации методик (методов) измерений и контроля точности результатов измерений температуры фазовых переходов металлов,

соединений металлов, оксидов металлов, полимерных материалов, органических и неорганических веществ.

Благодарности: Это исследование не получало финансовой поддержки в виде гранта от какой-либо организации государственного, коммерческого или некоммерческого сектора. Все измерения проводились с использованием оборудования ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Acknowledgments: The research did not receive financial support in the form of a grant from any organization in the public, commercial or non-profit sector. All measurements were performed using the equipment of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology.

Вклад соавторов: Шипицын А. П. – разработка методологии/методики, осуществление формального анализа, написание чернового варианта статьи, проведение исследовательских работ; Непомилуев А. М. – разработка замысла исследования/разработка концепции исследования, проведение исследовательских работ; Тюрнина А. Е. – проверка и редакция текста статьи.

Contribution of the authors: Shipitsyn A. P. – development of a methodology/procedure, implementation of

a formal analysis, writing a draft version of the article, research work. Nepomiluev A. M. – development of the research concept, research work. Tyurnina A. E. – revision and editing of the text.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Материал статьи подготовлен на основе доклада, представленного на V Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (Екатеринбург, 13–16 сентября 2022 г.). Переводная версия статьи на английском языке планируется к публикации в книге Sobina E. et al. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2022. Switzerland: Springer, Cham.

Conflict of interest: The authors declare no conflict of interest. The material of the article was prepared on the basis of the report presented at the V International Scientific Conference «Reference Materials in Measurement and Technology» (Yekaterinburg, September 13–16, 2022). A translated version of the article in English is planned for publication in the book Sobina E. et al. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2022. Switzerland: Springer, Cham.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Feist M. Thermal analysis: basics, applications, and benefit // ChemTexts. 2015. № 1. P. 8. <https://doi.org/10.1007/s40828-015-0008-y>
2. Mehczel J. D., Prime R. B. Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. 688 p.
3. Применение метода дифференциальной сканирующей калориметрии для изучения устойчивости композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена к облучению электронным пучком / Т. Ю. Киселева [и др.] // Журнал физической химии. 2021. Т. 95, № 5. С. 678–685. <https://doi.org/10.31857/S0044453721050174>
4. Жорин В. А., Киселев М. Р. Плавление и кристаллизация полиэтилена высокой плотности в смесях с органическими кислотами и кислотно-основными индикаторами после пластического деформирования под высоким давлением // Журнал физической химии. 2021. Т. 95, № 7. С. 987–993. <https://doi.org/10.31857/S0044453721070311>
5. Greengrass M. A. Thermal study on crystallisation & phase transitions of PA6 by DSC: technical report. 2021. 31 p. URL: <https://www.researchgate.net/publication/335082996> (дата обращения 17.09.2022).
6. Гавричев К. С. Прецизионная калориметрия в ИОНХ РАН (Краткий обзор) // Журнал неорганической химии. 2020. Т. 65, № 5. С. 609–612. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20050098>
7. 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. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-3-15-22>
8. Kahwaji S., White M. A. Organic phase change materials for thermal energy storage: influence of molecular structure on properties // Molecules. 2021. Vol. 26, № 21. P. 6635. <https://doi.org/10.3390/molecules26216635>
9. Hafsoui S. L., Mahmoud R. Solid-liquid equilibria of binary systems containing n-tetracosane with naphthalene or dibenzofuran // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2007. Vol. 88. P. 565–570. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-8084-2>
10. Phase diagram of palmitic acid-tetradecanol mixtures obtained by DSC experiments / J. L. Zeng [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2009. Vol. 95, P. 501–505. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9274-x>
11. Experimental devices to investigate the long-term stability of phase change materials under application conditions / C. Rathgeber [et al.] // Applied Sciences. 2020. Vol. 10, № 22. P. 7968. <https://doi.org/10.3390/app10227968>
12. New aspects of relationship between the enthalpies of fusion of aromatic compounds at the melting temperatures and the enthalpies of solution in benzene at 298.15 K. Part I / M. I. Yagofarov [et al.] // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2018. Vol. 116. P. 152–158. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2017.09.006>
13. Ly Huong Bui, Arno de Klerk. Thermal behavior of potassium C1–C12n-alkanoates and its relevance to fischer–tropsch // Journal of Chemical & Engineering Data. 2014. Vol. 59, № 2. P. 400–411. <https://doi.org/10.1021/je400874d>

14. Термоаналитическое исследование фазовых превращений метансульфонатов магния и кальция / Д. А. Косова [и др.] // Журнал неорганической химии. 2020. Т. 65, № 5. С. 679–685. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20050128>
15. Measurement of enthalpy curves of phase change materials via DSC and T-history: When are both methods needed to estimate the behaviour of the bulk material in applications? / C. Rathgeber [et al.] // *Thermochimica Acta*. 2014. Vol. 596. P. 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.09.022>
16. Pauvonic I., Mehrota A. K. Liquid–solid phase transformation of $C_{16}H_{34}$, $C_{28}H_{58}$ and $C_{41}H_{84}$ and their binary and ternary mixtures // *Thermochimica Acta*. 2000. Vol. 356. P. 27–38. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00503-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00503-7)
17. Study on differential scanning calorimetry analysis with two operation modes and organic and inorganic phase change material (PCM) / C. Barreneche [et al.] // *Thermochimica Acta*. 2013. Vol. 553. P. 23–26. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.027>
18. Learning to Fly: thermochemistry of energetic materials by modified thermogravimetric analysis and highly accurate quantum chemical calculations / N. V. Muravyev [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021. Vol. 23, № 29. P. 15522–15542. <http://doi.org/10.1039/D1CP02201F>
19. Molten alkali metal alkanoates / P. Franzosini [et al.] (eds.). Pergamon Press: IUPAC, 1988. Vol. 33.
20. Franzosini P., Sanesi M. Thermodynamic and transport properties of organic salts : IUPAC chemical data series. Elsevier Ltd., 1980. 289 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-02976-3>
21. Haynes W. M. CRC handbook of chemistry and physics. 95th Ed. 2014. 2704 p. <https://doi.org/10.1201/b17118>

REFERENCE

1. Feist M. Thermal analysis: basics, applications, and benefit. *ChemTexts*. 2015;1:8. <https://doi.org/10.1007/s40828-015-0008-y>
2. Mehczel J. D., Prime R. B. Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications. New Jersey: John Wiley & Sons; 2009. 688 p.
3. Kiseleva T. Y., Ivanenko I. P., Kostenko O. V., Yakuta E. V., Ilyushin A. S., Kovaleva S. A. et al. Application of differential scanning calorimetry to study the resistance of uhmwpe-based composite materials to electron irradiation. *Russian Academy of Sciences*. 2021;95(5):678–685. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044453721050174>
4. Zhorin V. A., Kiselev M. R. Melting and crystallization of high-density polyethylene mixed with organic acids and acid–base indicators after plastic deformation at high pressures. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2021;95(7):1307–1312. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044453721070311>
5. Greengrass M. A. Thermal study on crystallisation & phase transitions of PA6 by DSC: technical report. 2021. 31 p. Available from: <https://www.researchgate.net/publication/335082996> [Accessed 17 September 2022].
6. Gavrichiev K. S. Precision calorimetry in the kurnakov institute of general and inorganic chemistry of the Russian academy of sciences (igic ras): Brief review. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020;65(5):609–612. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044457X20050098>
7. Nepomiluev 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. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2019;15(3):15–22. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-3-15-22>
8. Kahwaji S., White M. A. Organic phase change materials for thermal energy storage: influence of molecular structure on properties. *Molecules*. 2021;26(21):6635. <https://doi.org/10.3390/molecules26216635>
9. Hafsaoui S. L., Mahmoud R. Solid-liquid equilibria of binary systems containing n-tetracosane with naphthalene or dibenzofuran. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2007;88:565–570. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-8084-2>
10. Zeng J. L., Cao Z., Yang D. W., Xu F., Sun L. X., Zhang L. et al. Phase diagram of palmitic acid-tetradecanol mixtures obtained by DSC experiments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2009;95:501–505. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9274-x>
11. Rathgeber Ch., Hiebler S., Bayón R., Cabeza L. F., Zsembinszki G., Englmaier G. Experimental devices to investigate the long-term stability of phase change materials under application conditions. *Applied Sciences*. 2020;10:7968. <https://doi.org/10.3390/app10227968>
12. Yagofarov M. I., Nagrimanov R. N., Ziganshin M. A., Solomonov B. N. New aspects of relationship between the enthalpies of fusion of aromatic compounds at the melting temperatures and the enthalpies of solution in benzene at 298.15 K. Part I. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2018;116:152–158. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2017.09.006>
13. Ly Huong Bui, Arno de Klerk. Thermal behavior of potassium C1–C12n-alkanoates and its relevance to fischer–tropsch. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2014;59(2):400–411. <https://doi.org/10.1021/je400874d>
14. Kosova D. A., Provotorov D. I., Kuzovchikov S. V., Uspenskaya I. A. Thermal analysis study of phase transformations of magnesium and calcium methanesulfonates. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020;65(5):752–757. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044457X20050128>
15. Rathgeber Ch., Miró L., Cabeza L. F., Hiebler S. Measurement of enthalpy curves of phase change materials via DSC and T-history: When are both methods needed to estimate the behaviour of the bulk material in applications? *Thermochimica Acta*. 2014;596:79–88. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.09.022>
16. Pauvonic I., Mehrota A. K. Liquid–solid phase transformation of $C_{16}H_{34}$, $C_{28}H_{58}$ and $C_{41}H_{84}$ and their binary and ternary mixtures. *Thermochimica Acta*. 2000;356:27–38. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00503-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00503-7)

17. Barreneche C., Solé A., Miró L., Martorell I., Fernández A. Inés, Cabeza L. F. Study on differential scanning calorimetry analysis with two operation modes and organic and inorganic phase change material (PCM). *Thermochimica Acta*. 2013;553:23–26. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.027>
18. Muravyev N. V., Monogarov K. A., Melnikov I. N., Pivkina A. N., Kiselev V. G. Learning to fly: thermochemistry of energetic materials by modified thermogravimetric analysis and highly accurate quantum chemical calculations. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021;23(29):15522–15542. <http://doi.org/10.1039/D1CP02201F>
19. Franzosini P., Ferloni P., Spinolo G., Schiraldi A. Molten alkali metal alkanoates. Pergamon Press: IUPAC; 1988. Vol. 33.
20. Franzosini P., Sanesi M. Thermodynamic and transport properties of organic salts : IUPAC chemical data series. Elsevier Ltd.; 1980. 289 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-02976-3>
21. Haynes W. M. CRC handbook of chemistry and physics. 95th Ed. 2014. 2704 p. <https://doi.org/10.1201/b17118>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

ASTM E 967-08 Standard test method for temperature calibration of differential scanning calorimeters and differential thermal analyzers.

М.241.0036/RA.RU.311866/2022 Методика измерений температуры фазовых переходов метансульфоната натрия ($\text{CH}_3\text{NaO}_3\text{S}$) и ацетата натрия безводного ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$) методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/1399257> (дата обращения: 10.10.2022).

ГОСТ ISO Guide 35-2015 Стандартные образцы – Общие и статистические принципы сертификации (аттестации) = Reference materials. General and statistical principles for certification. Москва: Стандартинформ, 2017. 62 с.

ГОСТ 8.558-2009 ГСИ. Государственная поверочная схема для СИ температуры = State system for ensuring the uniformity of measurements. State verification schedule for means measuring temperature. Москва: Стандартинформ, 2019. 14 с.

ГОСТ Р 57931-2017 Композиты полимерные. Определение температуры плавления и кристаллизации методами термического анализа Composites. Determination of melting and crystallization temperatures by thermal analysis. Москва: Стандартинформ, 2017. 14 с.

ГСО 11070-2018 Стандартный образец утвержденного типа температуры плавления бензофенона ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/593689> (дата обращения: 10.10.2022).

ГСО 11071-2018 Стандартный образец утвержденного типа температуры плавления бензойной кислоты ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/394949> (дата обращения: 10.10.2022).

Реестр утверждённых типов средств измерений // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4> (дата обращения: 10.10.2022).

ФИФ 59055-14 Приборы для измерения температуры плавления // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/372174> (дата обращения: 10.10.2022).

ФИФ 67807-17 Приборы для измерения температуры плавления // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/381782> (дата обращения: 10.10.2022).

ФИФ 41280-14 Анализаторы температуры плавления // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/351558> (дата обращения: 10.10.2022).

ФИФ 71833-18 Анализаторы температуры плавления // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/397353> (дата обращения: 10.10.2022).

ФИФ 85498-22 Анализаторы температуры плавления // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/1399531> (дата обращения: 10.10.2022).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шипицын Артем Павлович – ведущий инженер лаборатории термометрии и поверхностной плотности УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

Россия, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: shipitsyn@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8499-369X>

Непомилуев Андрей Михайлович – старший научный сотрудник лаборатории термометрии и поверхностной плотности УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

Россия, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: nepomiluevam@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8654-9189>

Тюрнина Анастасия Евгеньевна – канд. физ.-мат. наук, заместитель заведующего лабораторией термометрии и поверхностной плотности УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

Россия, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: anastasiya.uniim@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2032-3427>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Artyom P. Shipitsyn – Leading Engineer of the laboratory of thermometry and surface density, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology

4 Krasnoarmeyskaya str., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: shipitsyn@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8499-369X>

Andrei M. Nepomiluev – Senior Researcher of the laboratory of thermometry and surface density, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology

4 Krasnoarmeyskaya str., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: nepomiluevam@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8654-9189>

Anastasiya E. Tyurnina – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Deputy Head of the laboratory of thermometry and surface density, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology

4 Krasnoarmeyskaya str., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: anastasiya.uniim@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2032-3427>

