

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья
УДК 006.91:53.082.63
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-4-35-50>



Исследование стандартных образцов температуры и удельной энтальпии фазовых переходов металлов и солей металлов

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

УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Россия
nepomiluevam@uniim.ru

Аннотация: Разработка процедур калибровки, а также аттестация легкодоступных стандартных образцов (СО) и улучшение их метрологических характеристик являются актуальными вопросами для методов термического анализа.

В ходе работы обоснована необходимость проведения исследования с целью расширения ассортимента ГСО температуры и энтальпии фазовых переходов. Дано обоснование выбора метода измерений и исходных материалов. Подробно описаны условия проведения экспериментов, а также обоснован выбор данных условий.

Получены метрологические характеристики исследуемой партии СО: температура фазового перехода ($T_{\text{фп}}$), удельная энтальпия фазового перехода ($H_{\text{фп}}$). Аттестованные значения $T_{\text{фп}}$ для разработанных СО на основе высокочистых металлов (Bi, Al, Ag, Au) согласуются с температурами реперных точек МТШ-90 с точностью не хуже $\pm 0,01$ °C. Аттестованные значения $H_{\text{фп}}$ СО на основе высокочистых Bi, Al, Ag, Au согласуются с результатами, приведенными в справочных данных в пределах от 0,3 до 1,3 %.

Разработанные СО прошли метрологическую экспертизу и внесены в Реестр утвержденных типов стандартных образцов ФИФ ОЕИ в качестве комплекта стандартных образцов утвержденного типа температуры и удельной энтальпии фазовых переходов (набор СО СОТСФ-2) ГСО 11890–2022/ГСО 11896–2022.

Практическая значимость полученных результатов заключается в том, что аттестованные СО позволяют расширить возможности: а) установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики установок и средств измерений термического анализа; б) аттестации методик (методов) измерений и контроля точности результатов измерений температуры и удельной энтальпии фазовых переходов в металлах, солях металлов, оксидах металлов, полимерных материалах, органических и неорганических веществах.

Ключевые слова: стандартные образцы, термический анализ, температура фазового перехода, удельная энтальпия фазового перехода, государственный первичный эталон

Принятые сокращения: ТА – термический анализ; ДТА – дифференциальный термический анализ; ТГА – термогравиметрический анализ; ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия; СТА – синхронный термический анализ; МВИ – методика выполнения измерений; СИ – средства измерений; СКО – среднеквадратическое отклонение; СО – стандартные образцы; СОТС – стандартные образцы теплофизических свойств.

Ссылка при цитировании: Непомилуев А. М., Шипицын А. П., Тюрнина А. Е. Исследование стандартных образцов температуры и удельной энтальпии фазовых переходов металлов и солей металлов // Эталоны. Стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 4. С. 35–50. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-4-35-50>

Статья поступила в редакцию 23.12.2022; одобрена после рецензирования 05.04.2023; принята к публикации 25.05.2023.

REFERENCE MATERIALS

Research Article

Study of Certified Reference Materials for Temperature and Specific Enthalpy of Phase Transitions of Metals and Metal Salts

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

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

 nepomiluevam@uniim.ru

Abstract: The development of calibration procedures, as well as the certification of readily available reference materials (RMs) and the improvement of their metrological characteristics, are topical issues for thermal analysis methods. In the course of the work, the necessity of conducting a study in order to expand the range of CRMs for temperature and enthalpy of phase transitions is substantiated. The substantiation of the choice of the measurement procedure and starting materials is given. The conditions for conducting experiments are described in detail, and the choice of these conditions is justified. The developed CRMs passed the metrological examination and were included in the Register of approved types of reference materials FIF EUM as a set of certified reference materials for temperature and specific enthalpy of phase transitions (set SOTSF-2) GSO 11890–2022/GSO 11896–2022. The practical significance of the obtained results is as follows: certified reference materials allow expanding the possibility of establishing and monitoring the stability of the calibration characteristics of thermal analysis installations and measuring instruments; certification of measurement procedures (methods) and accuracy control of the measurement results of the phase transition temperature of metals, metal salts, metal oxides, and polymeric materials, organic and inorganic substances.

Keywords: reference material, thermal analysis, phase transition temperature, specific enthalpy of phase transition, state primary standard

Abbreviations used: CRM – Certified reference material; DSC – Differential scanning calorimetry; DTA – Differential thermal analysis; MI – Measuring instrument; MP – Measurement procedure; RMS – Root mean square; STA – Simultaneous thermal analysis; TA – Thermal analysis; TGA – Thermal gravimetric analysis.

For citation: Nepomiluev A. M., Shipitsyn A. P., Tyurnina A. E. Study of certified reference materials for temperature and specific enthalpy of phase transitions of metals and metal salts. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2023;19(4):35–50. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-4-35-50>

The article was submitted 23.12.2022; approved after reviewing 05.04.2023; accepted for publication 25.05.2023.

Введение

В настоящее время под термическим анализом (ТА), в соответствии с ASTM E473–16, понимается группа методов, в которых физическое свойство вещества измеряется как функция температуры или времени, в то время как вещество подвергается воздействию программы с контролируемой температурой. 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.

Одними из наиболее совершенных и высокочувствительных, а потому – наиболее часто используемых методов фазового анализа гетерогенных систем являются дифференциальный термический анализ (ДТА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Они позволяют определять температуру и энтальпию фазовых превращений, теплоемкость и ее зависимость от термодинамических параметров, а также кинетические характеристики физико-химических процессов в условиях линейного изменения температуры. Приборы, реализующие эти методы, получили широкое распространение, достаточно просты по конструкции и несложны в эксплуатации.

Однако приборы ДСК/ДТА не являются, в отличие от адипатических калориметров, абсолютными средствами измерения. Значения величин количества выделившегося или поглощенного тепла и тепловых потоков измеряются в динамическом режиме, а не в условиях теплового равновесия. Поэтому на результаты измерения приборов ДСК/ДТА оказывают влияние многочисленные параметры, связанные с самим измеряемым образцом, с прибором, а также – с оператором. К числу основных влияющих параметров относятся: масса и геометрия образца, его агрегатное состояние и теплофизические свойства, тип измеряемого эффекта, величина измеренного эффекта, размеры тигля и материал из которого он изготовлен, тепловое сопротивление между калориметром, тиглем и образцом, инерционность нагревательного/охлаждающего устройства, конструкция и материал измерительной ячейки, положение образца в тигле и тигля в калориметре, тип продувочного газа, его давление и скорость продувки, процедура сбора и обработки экспериментальных данных. Тем не менее, при условии тщательной калибровки ДСК/ДТА приборов и аккуратных измерений, в диапазоне температур от 200 до 800 К могут быть достигнуты погрешности измерения температуры фазовых переходов от 0,01 до 0,50 °С, изменения энтальпии фазовых переходов от 0,5 до 1,0 % и теплоемкости от 1 до 2 % [1]. Кроме того, на точность измерений теплофизических свойств, выполняемых с помощью приборов ДСК/ДТА, могут влиять изменения, происходящие в устройстве: дрейф параметров электроники и процесс деградации термочувствительных элементов (термопар и термосопротивлений). Динамика этих изменений в первую очередь зависит от интенсивности эксплуатации СИ и условий измерения: скорости нагрева, атмосферы, материала держателя образца. Поэтому фундаментальным требованием для каждого термоаналитического исследования является предварительная калибровка соответствующего прибора, которая должна выполняться с использованием унифицированных и надежных процедур. Под калибровкой понимается процедура установления зависимости между значением величины, определенным измерительным прибором и ее истинным значением. Разработка процедур калибровки, а также аттестация легкодоступных стандартных образцов (СО) и улучшение их метрологических характеристик являются актуальным вопросом для методов термического анализа.

Теоретическое обоснование

Номенклатура используемых СО должна соответствовать рабочим диапазонам средств измерений, а также материалам, применяемым для изготовления

измерительных ячеек и тиглей. После разработки и введения в повседневную практику стандарта ISO-9000 обеспечение сопоставимости и прослеживаемости термоаналитических данных стало основополагающим требованием.

Одними из первых процедур калибровки приборов ДСК/ДТА были описанные в DIN51004:1992, DIN51007:1994 и [2]. Но ни одна из них не действовала как независимая от прибора процедура. С целью унификации существовавших к тому времени методов калибровки и уменьшения величины систематических ошибок измерения в 1987 году Немецкое общество по термическому анализу сформировало рабочую группу Calibration of scanning calorimeters, целью которой стала разработка научно обоснованных, независимых от приборов и общепринятых процедур калибровки, применение которых позволило бы существенно уменьшить систематические погрешности измеряемых методом ДСК/ДТА величин. Результаты, полученные рабочей группой, были опубликованы в [3–9] и в 2000 году приняты Международной конфедерацией термического анализа и калориметрии (ICTAC) в качестве рекомендации для ее членов.

Поскольку с помощью ДСК/ДТА приборов определяются температура и теплота фазовых переходов, а также скорость теплового потока (при определении температурной зависимости теплоемкости вещества или изучения кинетики реакции), то возникает необходимость калибровать СИ по трем шкалам: температуры, энтальпии и теплового потока.

Температурная шкала калибруется путем сравнения известных температур фазового перехода (плавления/кристаллизации) СО с температурами, измеренными при соответствующей скорости нагрева. Затем строится корректирующая кривая в заданном диапазоне температур. В зависимости от диапазона, который необходимо охватить, и формы калибровочной кривой требуется, по крайней мере, измерение трех СО: даже если калибровка линейная – для подтверждения этого необходима третья точка. Поскольку датчики температуры расположены чаще всего внутри прибора, а не в образце, необходимость экстраполяции на нулевую скорость нагрева требует измерения СО при трех скоростях нагрева, как минимум [1].

Плавление (кристаллизация), или фазовый переход в твердом теле, проявляется на кривой ДСК в виде эндо- или экзотермического пика, поэтому процедура калибровки по энтальпии позволяет связать площадь пика, полученную для СО, с известным для него изменением энтальпии и получить таким образом коэффициент

преобразования площади пика в энтальпию. Поскольку, как показывает опыт, этот коэффициент является функцией температуры и скорости сканирования по температуре (или любого другого из экспериментальных параметров, которые должны поддерживаться постоянными на протяжении всей серии измерений), для охвата всего температурного диапазона прибора ДСК/ДТА требуется измерение нескольких СО энтальпии.

Скорость теплового потока в ДСК эксперименте связана с теплоемкостью образца, а в случае протекания в образце какой-либо реакции – с «кажущейся» теплоемкостью. Идеальный СО для калибровки по тепловому потоку должен быть термодинамически инертным (не иметь фазовых превращений) в широком диапазоне температур. С этой точки зрения универсальным СО является α -оксид алюминия (поликристаллический корунд или монокристаллический лейкосапфир). С его использованием экспериментальные данные по теплоемкости для других хорошо исследованных веществ могут быть воспроизведены с точностью до $\pm 1\%$, а в некоторых случаях даже лучше [10].

Рекомендации рабочей группы GEFTA по калибровке ДСК/ДТА приборов и выполнению последующих измерений сформулированы следующим образом [11]:

- Экспериментальные условия для калибровки и измерений образцов должны отличаться как можно меньше. В этом контексте достоверная процедура калибровки должна детально указывать, как установить воспроизводимые условия окружающей среды и как проверить наличие нелинейностей;

- Следует избегать любой асимметрии тепловых потоков, температурных градиентов и условий измерения. Необходимо создать квазистационарные условия. Несмотря на это, детальное изучение зависимости измеренных значений от параметров образца и прибора является обязательным для устранения систематических ошибок;

- Калибровки, уже выполненные изготовителем ДСК/ДТА приборов, должны быть тщательно проверены;

- Калибровки должны проверяться через регулярные промежутки времени в соответствии с требуемой точностью. Это также предоставляет информацию о любых долгосрочных систематических изменениях измерительной системы.

Рекомендуемые GEFTA и ICTAC для использования в качестве СО вещества охватывают диапазон температур от 120 до 1350 °C и в основном относятся к материалам, которые определяют реперные точки Международной шкалы температур 1990 года (ITS-90) [11] (табл. 1).

В рекомендациях GEFTA и ICTAC описана также сама процедура обработки экспериментальных данных, полученных при измерениях СО на калибруемом ДСК/ДТА приборе, включая метод определения характеристических температур эндотермических (экзотермических) пиков фазовых превращений. На рисунке 1 показано определение характеристических температур в случае эндотермического пика (например, плавление металла) [1].

Значения температур T_i , T_f удобнее определять по первой производной кривой ДСК/ДТА, на которой момент отклонения сигнала ДСК/ДТА от интерполированной базовой линии определяется значительно лучше.

Ранее в УНИИМ, который является компетентным изготовителем СО теплофизических свойств (СОТС), было разработано 6 типов СО температуры и теплоты фазовых переходов на основе хлорида калия, а также галлия, индия, олова, цинка, сурьмы (комплект СОТСФ, таблица 2). Разработка и аттестация СО выполнялась по ГОСТ Р 8.872-2014 в соответствии Государственной поверочной схемой для средств измерений удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температур от 700 до 1800 К, с использованием Государственного первичного специального эталона единиц удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температур от 700 до 1800 К ГЭТ 67–2013 [12].

Как видно из таблицы 2, температурный диапазон, обеспечиваемый имеющимися ГСО, составляет от ~300 до ~1050 К, а диапазон удельной теплоты плавления – от ~28 до ~357,29 кДж/кг.

В тоже время приборы ТА, поставляемые на российский рынок ведущими производителями термоаналитического оборудования, такими как Netzsch-Geratebau GmbH (Германия), TA Instruments и PerkinElmer, Inc (США), Setaram Instrumentation (Франция) и Mettler-Toledo AG (Швейцария), перекрывают гораздо более широкий диапазон температур и теплоты фазовых переходов: от ~90 до ~1920 К и от 10 до 1000 кДж/кг соответственно. Более того, в последнее время на рынке появился ряд высокотемпературных приборов, верхняя граница рабочего диапазона которых составляет 2273 К (DSC404 F1/F3 Pegasus, STA 449 F1 Jupiter, Netzsch, Германия), 2673 К (STA 449 F3 Jupiter, Netzsch, Германия), SETSYS Evolution TGA-DTA/DSC, Setaram Instrumentation, Франция) и даже 3073 К (DIL 402 Expedis HT, Netzsch, Германия).

Проведенный анализ показал, что имеющийся перечень ГСО температур и теплоты фазовых переходов не полностью обеспечивает диапазоны измерения

Таблица 1. Вещества, рекомендуемые для калибровки по температуре и удельной энтальпии фазового превращения

Table 1. Substances recommended for calibration by temperature and specific enthalpy of phase transformation

Вещество	Тип превращения	Температура превращения		Неопределенность, u^a , мК	Удельная энтальпия b		Неопределенность, u , %
		$T_{\text{фп}}, \text{K}$	$T_{\text{фп}}, ^\circ\text{C}$		$H_{\text{фп}}, \text{Дж/г}$	$H_{\text{фп}}, \text{кДж/моль}$	
C_5H_{10} (Циклопентан)	т.–т.	122,38	-150,77	50	69,60	4,881	0,5
C_5H_{10} (Циклопентан)	т.–т.	138,06	-135,09	50	4,91	0,345	1,1
C_5H_{10} (Циклопентан)	т.–ж.	179,72	-93,43	50	8,63	0,605	1,1
Вода	т.–ж.	273,15	0,00	10			
Галлий	т.–ж.	302,914	29,764	0	79,88	5,569	0,9
Индий	т.–ж.	429,748	156,598	0	28,62	3,286	0,4
Олово	т.–ж.	505,078	231,928	0	60,40	7,170	0,6
Висмут	т.–ж.	(544,55)	(271,40)	-	53,83	11,25	3,9
Свинец	т.–ж.	600,61	327,46	10			
Цинк	т.–ж.	692,677	419,527	0			
Сульфат лития	т.–ж.	851,43	578,28	250	228,1	25,07	4,6
Алюминий	т.–ж.	933,473	660,323	0	398,1	10,74	2,3
Серебро	т.–ж.	1234,93	961,78	0			
Золото	т.–ж.	1337,33	1064,18	0			

Примечания:

a – неопределенность u представляет собой оценку диапазона значений, в пределах которого находится истинное значение. Неопределенность температур фазового превращения для материалов, соответствующих реперным точкам ITS-90, по определению равна нулю;

b – указанные температуры перехода представляют собой средние значения, рассчитанные как взвешенное среднее значение наиболее надежных измерений, приведенных в соответствующей литературе. Указанная неопределенность u описывает двойное экспериментальное стандартное отклонение;

т.–т. – полиморфное превращение;

т.–ж. – переход твердое-жидкое (плавление).

соответствующих теплофизических величин. Кроме того, в таблице 3 указаны имеющиеся ограничения по совместимости материалов ГСО с материалами тиглей, используемых при проведении измерений [5].

Из табл. 3 следует, что, например, ГСО 2312–82/2316–82 могут быть использованы для градуировки, калибровки, поверки по температуре термоанализаторов в случае проведения измерений в неметаллических (керамических, стеклянных и др.) тиглях. При этом только ГСО 2313–82 (In) и ГСО 2314–82 (Sn) могут использоваться для градуировки, калибровки, поверки по удельной теплоте плавления. Для использования с металлическими тиглями (платиновыми, стальными и др.) имеется

только один ГСО 1363–78 на основе хлористого калия, которого явно недостаточно для градуировки, калибровки, поверки СИ термического анализа.

Исходя из вышесказанного, особую актуальность приобретает определение температуры и теплоты фазовых переходов для метрологического обеспечения СИ с более высокой рабочей температурой и прослеживаемости получаемых результатов к основным единицам физических величин.

Поэтому целью данной работы является разработка и аттестация новых СО температуры и теплоты фазовых переходов для приборов термического анализа, в первую очередь – для приборов ДСК/ДТА.

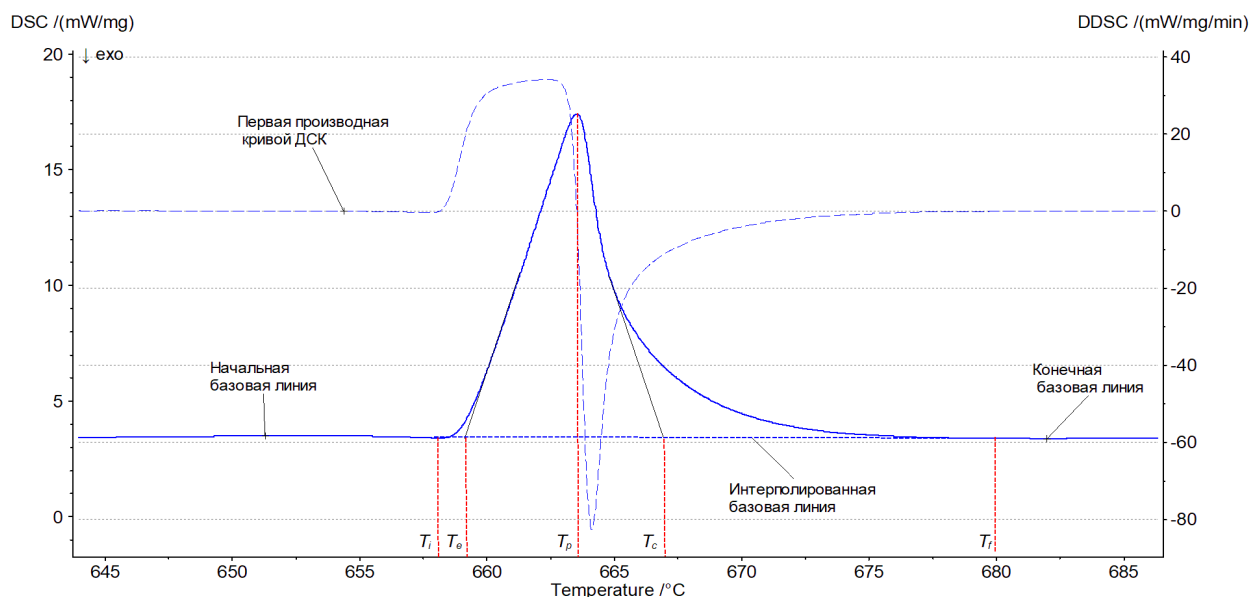


Рис. 1. Определение характеристических температур пика ДСК/ДТА:

T_i – начальная температура: первое видимое отклонение кривой ДСК/ДТА от интерполированной базовой линии;
 T_e – экстраполированная температура начала пика: температура, при которой касательная в точке перегиба восходящего склона пика пересекает интерполированную базовую линию. Температуру T_e принимают за температуру плавления или фазового перехода;
 T_p – температура пика: температура, соответствующая наибольшему расстоянию между кривой ДСК/ДТА и интерполированной базовой линии;
 T_c – экстраполированная температура конца пика: температура, при которой касательная в точке перегиба нисходящего склона пика пересекает интерполированную базовую линию;
 T_f – конечная температура: последнее видимое отклонение кривой ДСК/ДТА от интерполированной базовой линии.

Fig. 1. Determination of characteristic DSC/DTA peak temperatures, where:

T_i is the initial temperature: the first visible deviation of the DSC/DTA curve from the interpolated baseline;
 T_e is the extrapolated peak start temperature: the temperature at which the tangent at the inflection point of the rising slope of the peak crosses the interpolated baseline. The temperature T_e is taken as the melting or phase transition temperature;
 T_p is the peak temperature: the temperature corresponding to the largest distance between the DSC/DTA curve and the interpolated baseline;
 T_c is the extrapolated peak end temperature: the temperature at which the tangent at the inflection point of the downward slope of the peak crosses the interpolated baseline;
 T_f is the final temperature: the last visible deviation of the DSC/DTA curve from the interpolated baseline.

Таблица 2. Стандартные образцы теплофизических свойств, разработанные УНИИМ

Table 2. Certified reference materials for thermophysical properties developed by UNIIIM

Номер Госреестра, материал СО	Аттестуемая характеристика	Обозначение единицы величины	Аттестованное значение	Погрешность, ($\pm$)
ГСО 2312–82, галлий	температура плавления	К	303,04	0,06
ГСО 2313–82, индий	температура плавления,	К	429,85	0,06
	температура кристаллизации,	К	429,79	0,08
	удельная теплота плавления	кДж/кг	28,58	0,12
ГСО 2314–82, олово	температура плавления,	К	505,20	0,12
	температура кристаллизации,	К	505,12	0,01
	удельная теплота плавления	кДж/кг	59,92	0,25

Окончание табл. 2
End of Table 2

Номер Госреестра, материал СО	Аттестуемая характеристика	Обозначение единицы величины	Аттестованное значение	Погрешность, ($\pm$)
ГСО 2315–82, цинк	температура плавления, температура кристаллизации	K K	692,71 692,67	0,26 0,03
ГСО 2316–82, сурьма	температура кристаллизации	K	903,76	0,03
ГСО 1363–78, хлористый калий	температура плавления, удельная теплота плавления	K кДж/кг	1044,75 357,29	0,60 1,79

Таблица 3. Взаимодействие эталонных материалов с материалами тигля
Table 3. Interaction of reference materials with crucible materials

Материал тигля	Эталонный материал								
	цикло-пентан, C ₅ H ₁₀	вода, H ₂ O	галлий, Ga	индий, In	олово, Sn	свинец, Pb	цинк, Zn	сульфат лития, Li ₂ SO ₄	алюминий, Al
Корунд, Al ₂ O ₃	0	0	+	+	+	+	+	+	+
Нитрид бора, BN	0	0	+	+	+	+	+	+	+
Графит, C	0	0	+	+	+	+	+	+	+
Силикатное стекло	+	+	+	+	+	+	?	+	–
Кварцевое стекло, SiO ₂	+	+	+	+	+	+	+	+	–
Алюминий, Al	+	•	–	+	–	+	–	+	×
Алюминий окисленный	+	+	+	+	+	+	+	+	×
Серебро, Ag	+	+	–	–	–	–	–	?	–
Золото, Au	+	+	•	•	–	–	–	+	–
Никель, Ni	+	+	•	•	•	•	•	?	–
Железо, Fe	+	•	•	+	•	+	–	?	–
Нержавеющая сталь	+	+	•	+	•	+	–	?	–
Платина, Pt	+	+	•	•	–	–	–	+	–
Молибден, Mo	+	+	•	?	•	?	•	?	?
Тантал, Ta	+	+	?	+	?	?	?	+	–
Вольфрам, W	0	0	•	?	?	•	+	?	•

Примечание:

- + – растворимости и влияния на температуру плавления не ожидается;
- – расплав растворяет материал тигля, что приводит к значительному изменению температуры плавления;
- – возможно частичное растворение и незначительное влияние на температуру плавления;
- × – тигель плавится;
- ? – о взаимодействии неизвестно;
- 0 – герметизация тигля может вызвать затруднения.

Материалы и методы

Реактивы

Материалами-кандидатами для разработки СО были выбраны коммерчески доступные вещества фирмы Netzsch, применяемые для калибровки

(градуировки) приборов термического анализа, приведенные в таблице 4.

Этот перечень из 24 веществ можно условно разделить на три группы. Первая – для низкотемпературного диапазона (от -87 до 122 °C); состоит главным образом

Таблица 4. Перечень стандартных образцов поставляемых Netzsch для калибровки (градуировки) приборов термического анализа

Table 4. List of reference materials supplied by Netzsch for calibration of thermal analysis instruments

Вещество		Температура плавления (фазового перехода)		Удельная энтальпия, Дж/г	Примечание
Формула	Наименование	°C	К		
C ₆ H ₁₂	Гексен	-87,0	186,0	-79,4	
C ₁₀ H ₁₆	Монотерпен	-64,7	208,3	-22,3	
Hg	Ртуть	-38,8	234,2	-11,4	
H ₂ O	Вода	0,0	273,0	-333,4	
Ga	Галлий	29,8	302,8	-80,0	
C ₁₂ H ₁₀	Дифенил	69,2	342,2	-120,5	
C ₆ H ₅ COOH	Бензойная кислота	122,4	395,4	-147,4	
KNO ₃	Нитрат калия	128,7	401,7	-50,0	для металлических тиглей
In	Индий	156,6	429,6	-28,6	
RbNO ₃	Нитрат рубидия	164,2	437,2	-26,6	для металлических тиглей
Sn	Олово	231,9	504,9	-60,5	для керамических тиглей
Bi	Висмут	271,4	544,4	-53,1	для керамических тиглей
KClO ₄	Перхлорат калия	300,8	573,8	-104,9	для металлических тиглей
Pb	Свинец	327,5	600,5	-23,0	для керамических тиглей
Zn	Цинк	419,5	692,5	-107,5	для керамических тиглей
Ag ₂ SO ₄	Сульфат серебра	426,4	699,4	-51,0	для металлических тиглей
CsCl	Хлорид цезия	476,0	749,0	-17,2	для металлических тиглей
Al	Алюминий	660,3	933,3	-397,0	для керамических тиглей
K ₂ CrO ₄	Хромат калия	668,0	941,0	-37,0	для металлических тиглей
BaCO ₃	Карбонат бария	808,0	1081,0	-94,9	для металлических тиглей
Ag	Серебро	961,8	1234,8	-104,6	для керамических тиглей
Au	Золото	1064,2	1337,2	-63,7	для керамических тиглей
Ni	Никель	1455,0	1728,0	-290,4	для керамических тиглей
Pd	Палладий	1554,8	1827,8	-157,3	для керамических тиглей

из органических соединений. Вторая и третья – для диапазона высоких температур; группы состоят из солей (для металлических тиглей) и металлов (для керамических тиглей).

Главной целью при выборе материала-кандидата СО для разработки и аттестации новых ГСО температуры и теплоты фазовых переходов из числа приведенных в таблице 4 было расширение температурных интервалов, обеспечиваемых новыми СО как для металлических, так и для неметаллических тиглей. Поэтому в набор ГСО, получивший в дальнейшем название СОТСФ-2, были включены образцы четырех высокочистых металлов (масс.%): Bi (99,999 %), Al (99,999 %), Ag (99,99 %), Au (99,999 %), а также три образца высокочистых солей металлов: Ag_2SO_4 (99,999 %), CsCl (99,999 %), BaCO_3 (99,98 %).

Тем самым, при использовании неметаллических тиглей диапазон температур, обеспечиваемый ГСО, предполагалось расширить до 1337,2 К при общем количестве СО – 10 штук (6 – СОТСФ, 4 – СОТСФ-2). По энтальпии фазовых переходов верхняя граница диапазона составит 397 Дж/г при общем количестве СО – 6 штук (2 – СОТСФ, 4 – СОТСФ-2). Аналогично для металлических тиглей: нижняя и верхняя границы диапазона температур, обеспечиваемых ГСО, должны составить 699,4 К и 1081 К при общем количестве стандартных образцов – 4 штуки (1 – ГСО 1363–78, 3 – СОТСФ-2). По энтальпии фазовых переходов диапазон составляет от 17,2 до 357,29 Дж/г при общем количестве СО – 4 штуки (1 – ГСО 1363–78, 3 – СОТСФ-2).

Оборудование

Все исследования температуры фазовых превращений были выполнены на термоанализаторе STA 449 F5 Jupiter (NETZSCH, Германия), реализующем метод синхронного термического анализа (СТА), который совмещает в себе метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА), из состава Государственного первичного эталона единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173-2017.

Измерения массы исходного материала-кандидата СО 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 в десяти параллелях. Массу навески находили по разности масс.

Установление аттестованных значений удельной энтальпии фазовых превращений новых ГСО проводили методом прямых измерений на Государственном первичном специальном эталоне единиц удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температур от 700 до 1800 К ГЭТ 67–2013. ГЭТ 67–2013 представляет собой изотермический калориметр смешения, предназначенный для измерения удельной энтальпии и удельной теплоемкости, а также изучения фазовых превращений в твердых и жидких материалах в широком интервале температур от комнатной до 1800 К.

Описание конструкции ГЭТ 67–2013 и методики проведения измерений удельной энтальпии и удельной теплоемкости приведены в [12]. Теория калориметрических измерений методом смешения подробно рассмотрена в [13]. Вывод уравнения измерения удельной энтальпии фазовых превращений с использованием изотермического калориметра смешения описан в [14].

Методы и процедура исследований

Установление аттестованных значений температуры фазовых превращений новых ГСО проводили с использованием аттестованной методики измерений М.221.0029/RA.RU.311866/2021. Показатели методики измерений представлены в таблице 5.

Установление аттестованных значений удельной энтальпии фазовых превращений новых ГСО проводили в соответствии с Руководством по эксплуатации и технической документацией на ГЭТ 67–2013.

Для уменьшения влияния факторов, влияющих на точность, измерения проводили в соответствии со следующей процедурой:

– чтобы избежать взаимодействия исследуемого материала с материалом тигля, для измерений металлов использовали, в соответствии с требованиями ASTM E967–08 тигли из высокочистого Al_2O_3 . Измерения высокочистых солей металлов проводили в платиновых тиглях. Для уменьшения влияния цвета образца на скорость его нагрева, а также более равномерного распределения тепла в образце использовали закрытые тигли;

– для прецизионных измерений рекомендуется использовать газ с низкой теплопроводностью, поэтому измерения проводили в атмосфере N_2 чистотой 99,99 % при расходе 30 мл/мин;

– измерения проводили с использованием DSC/TG держателя образцов с термопарой S-типа, чувствительностью 1,2 мкВ/мВт;

Таблица 5. Диапазоны измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости, внутрिलाбораторной прецизионности суммарной стандартной и расширенной неопределенности
Table 5. Measurement ranges, values for accuracy, correctness, repeatability, intralaboratory precision of the combined standard and expanded uncertainty

Диапазон измерений, °С	Показатель повторяемости, °С	Показатель внутрिलाбораторной прецизионности, °С	Показатель правильности, °С	Показатель точности, °С	Суммарная стандартная неопределенность, °С	Расширенная абсолютная неопределенность, °С $P = 0,95$ и $k = 2$
от 28 до 200 вкл.	0,01	0,05	0,06	0,11	0,055	0,11
от 200 до 400 вкл.	0,01	0,05	0,12	0,17	0,085	0,17
от 400 до 700 вкл.	0,02	0,07	0,26	0,33	0,165	0,33
от 700 до 1 600 вкл.	0,02	0,07	0,60	0,67	0,335	0,67

– для улучшения теплопередачи, а соответственно и увеличения точности измерений очень важен хороший контакт между материалом исследуемого образца и дном тигля. Поэтому для случая измерения образцов солей металлов исходный материал размещался в тигле так, чтобы закрыть дно полностью, после чего проводилось компактирование с помощью специальной оснастки, что является распространенным приемом при пробоподготовке [15];

– чтобы уменьшить влияние массы образца на результат измерения, использовали образцы массой не более 20 мг;

– перед проведением измерений была выполнена калибровка термоанализатора с использованием комплекта

СОТСФ ГСО 2312–82/2316–82 и ГСО 1363–78, показатели точности которых соответствуют рабочим эталонам 1 разряда по ГПС температуры (ГОСТ 8.558–2009);

– при исследованиях СО использовали скорость нагрева 10 К/мин, так как высокие скорости нагрева приводят к сдвигу тепловых эффектов в область более высоких температур. Данное значение скорости нагрева рекомендуется для использования в методиках поверки для СИ ТА.

Результаты и обсуждение

Кривые ДСК для некоторых материалов, полученные при определении аттестованных значений температуры фазовых переходов СО, приведены на рис. 2–5.

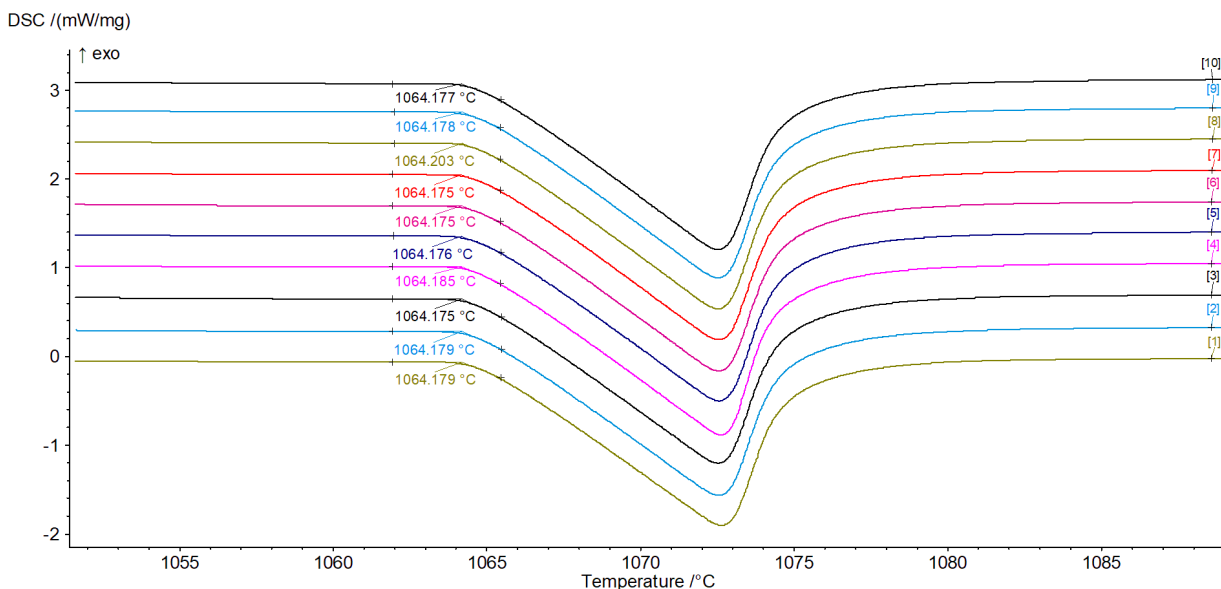


Рис. 2. Кривые ДСК образцов золота (Au)

Fig. 2. DSC curves of gold samples (Au)

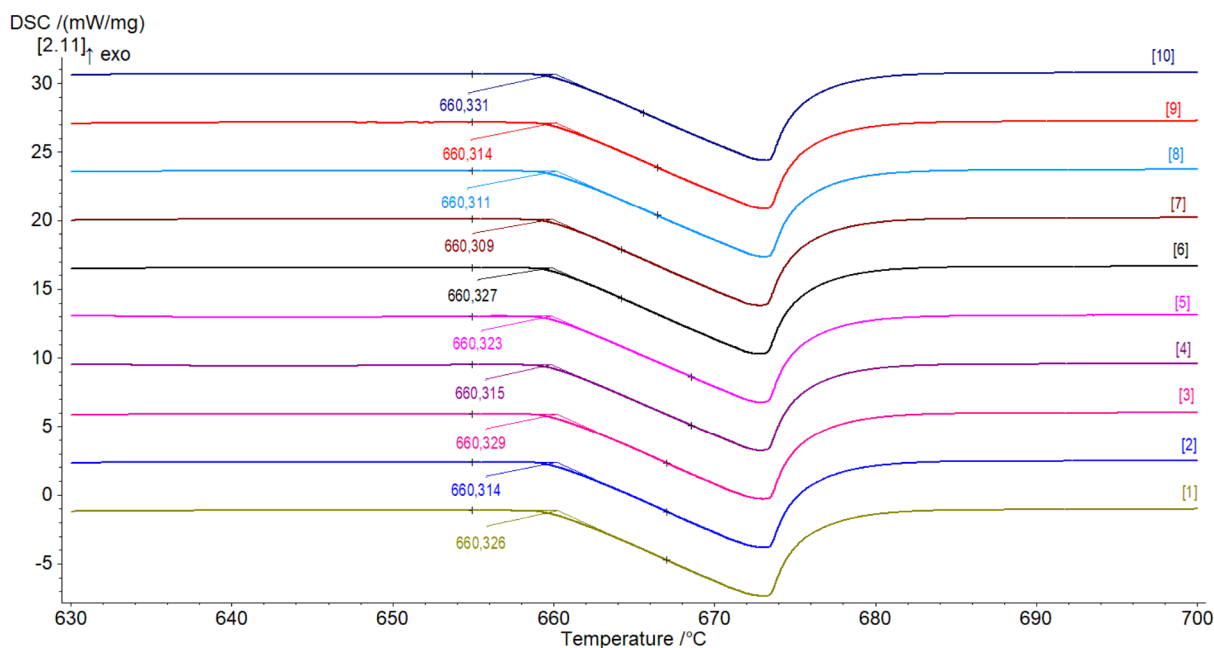


Рис. 3. Кривые ДСК образцов алюминия (Al)

Fig. 3. DSC curves of aluminum samples (Al)

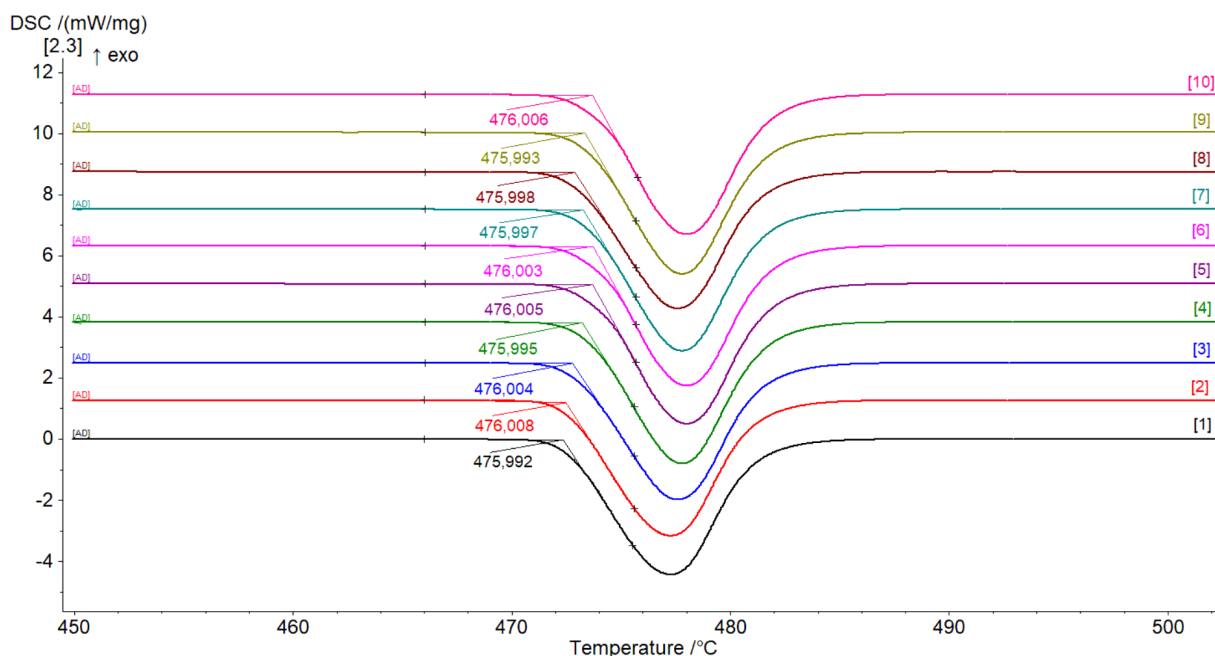


Рис. 4. Кривые ДСК образцов хлорида цезия (CsCl)

Fig. 4. DSC curves of caesium chloride samples (CsCl)

Кривые ДСК, представленные на рисунках 2–5, обработаны в соответствии с требованиями МВИ, для каждого материала использовалось две-три навески образца. Из полученных данных следует, что СКО результатов измерений не превышает 0,01 °С, что

соответствует требованиям МВИ во всем температурном диапазоне.

При определении аттестованного значения C_0 в соответствии с ГОСТ ISO Guide 35–2015 были проведены исследования и оценены вклады в неопределенность

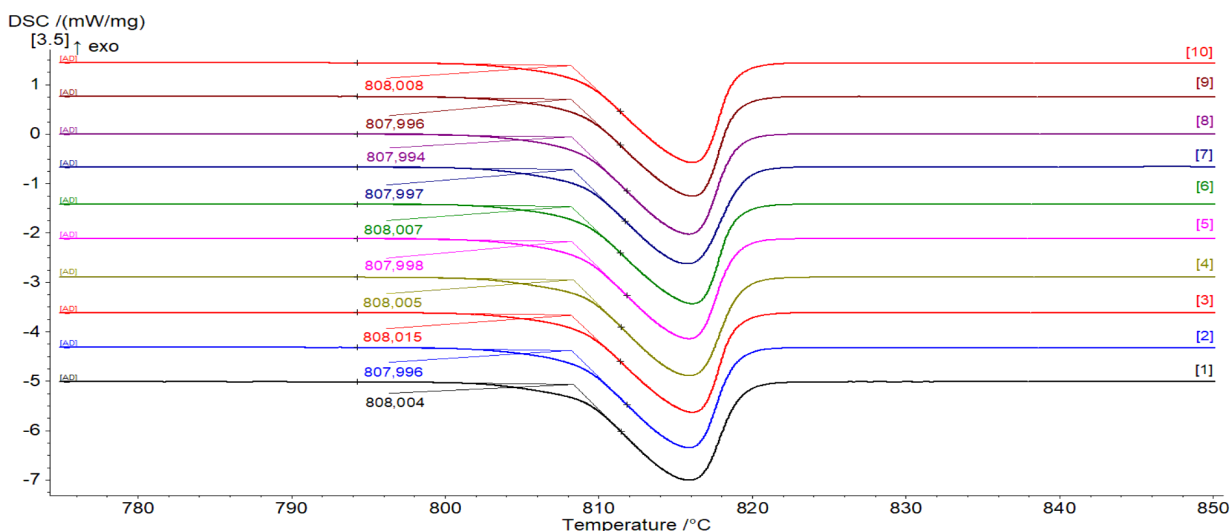


Рис. 5. Кривые ДСК образцов карбоната бария (BaCO_3)

Fig. 5. DSC curves of barium carbonate samples (BaCO_3)

от неоднородности исходных материалов, кратковременной и долговременной стабильности материалов.

Полученные значения метрологических характеристик – температуры фазового перехода ($T_{\text{фп}}$), удельной

энтальпии фазового перехода ($H_{\text{фп}}$) – исследуемой партии СО представлены в таблице 6.

Полученные результаты согласуются с данными литературных источников. Так, температуры плавления

Таблица 6. Метрологические характеристики стандартного образца

Table 6. Metrological characteristics of the certified reference material

Номер ГСО в наборе	Индекс СО	Аттестуемая характеристика	Аттестованное значение	Границы абсолютной погрешности при $P = 0,95$	Абсолютная расширенная неопределенность при $P = 0,95$ и $k = 2$
ГСО 11890–2022	СОТСФ-2- Ag_2SO_4	$T_{\text{фп}}$, К	699,55	$\pm 0,4$	$\pm 0,4$
		$H_{\text{фп}}$, Дж/г	51,9	$\pm 0,24$	$\pm 0,24$
ГСО 11891–2022	СОТСФ-2- CsCl	$T_{\text{фп}}$, К	749,15	$\pm 0,4$	$\pm 0,4$
		$H_{\text{фп}}$, Дж/г	17,20	$\pm 0,12$	$\pm 0,12$
ГСО 11892–2022	СОТСФ-2- BaCO_3	$T_{\text{фп}}$, К	1081,15	$\pm 1,2$	$\pm 1,2$
		$H_{\text{фп}}$, Дж/г	94,9	$\pm 0,45$	$\pm 0,45$
ГСО 11893–2022	СОТСФ-2- Bi	$T_{\text{фп}}$, К	544,55	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$
		$H_{\text{фп}}$, Дж/г	53,1	$\pm 0,2$	$\pm 0,2$
ГСО 11894–2022	СОТСФ-2- Al	$T_{\text{фп}}$, К	933,47	$\pm 1,0$	$\pm 1,0$
		$H_{\text{фп}}$, Дж/г	397,0	$\pm 2,0$	$\pm 2,0$
ГСО 11895–2022	СОТСФ-2- Ag	$T_{\text{фп}}$, К	1234,93	$\pm 1,3$	$\pm 1,3$
		$H_{\text{фп}}$, Дж/г	104,6	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$
ГСО 11896–2022	СОТСФ-2- Au	$T_{\text{фп}}$, К	1337,33	$\pm 1,4$	$\pm 1,4$
		$H_{\text{фп}}$, Дж/г	63,7	$\pm 0,25$	$\pm 0,25$

металлов совпадают в пределах погрешности использованного нами метода измерений с реперными точками МТШ-90 [16]. Значения $H_{\text{фп}}$ для металлов близки к данным, приведенным в [17], а также в ряде других источников [1, 4, 8, 11]. Аналогично для солей металлов значения температуры фазовых переходов согласуются с полученными нами результатами лучше, чем значения энтальпии фазовых превращений [18].

Имеющиеся различия могут быть обусловлены, в первую очередь, отличиями в химическом составе микропримесей в составе исследованных в разных работах веществ, а также некоторыми различиями в подготовке и проведении измерений, избежать влияния которых полностью, даже при самом тщательном выполнении рекомендации GTEFTA и ICTAC [11], очень затруднительно.

Принимая во внимание полученные результаты по другим материалам и правильность выбранного метода и условий эксперимента, можно сделать вывод о том, что полученные значения являются представительными.

Прослеживаемость аттестованных значений температуры фазового перехода обеспечена к единице температуры ($^{\circ}\text{C}$), воспроизводимой Государственным первичным эталоном единицы температуры в диапазоне от 0 $^{\circ}\text{C}$ до 3200 $^{\circ}\text{C}$ ГЭТ 34–2020, посредством применения при измерениях температуры фазового перехода стандартных образцов In, Sn, Zn, Al, Ag и Au, являющихся реперными точками Международной шкалы температуры (МТШ-90). Вышеописанная процедура может быть рекомендована для определения характеристик иных высокочистых металлов и их солей, а также для аттестации СО на их основе.

Заключение

Целью данной работы являлась разработка и аттестация новых стандартных образцов утвержденного типа температуры фазовых переходов на основе высокочистых металлов и солей металлов, прослеживаемых к единице SI величины «температура» $^{\circ}\text{C}$ для приборов термического анализа, в первую очередь – для приборов ДСК/ДТА.

В ходе экспериментальных исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии с применением термоанализатора STA 449 F5 Jupiter из состава ГЭТ 173–2017 определены аттестованные значения $T_{\text{фп}}$ СО. 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.

Получены метрологические характеристики исследуемой партии СО: температура фазового перехода ($T_{\text{фп}}$), удельная энтальпия фазового перехода ($H_{\text{фп}}$). Аттестованные значения $T_{\text{фп}}$ для разработанных СО на основе высокочистых металлов (Bi, Al, Ag, Au) согласуются с температурами реперных точек МТШ-90 с точностью не хуже $\pm 0,01$ $^{\circ}\text{C}$. Аттестованные значения $H_{\text{фп}}$ СО на основе высокочистых Bi, Al, Ag, Au согласуются с результатами, приведенными в [1, 6, 8, 9, 11, 18], в пределах от 0,3 до 1,3 %.

Аналогично для СО на основе высокочистых солей металлов (Ag_2SO_4 , CsCl, BaCO_3) – также наблюдается достаточно хорошее соответствие аттестованных значений $T_{\text{фп}}$ и $H_{\text{фп}}$ справочным данным. Например, для BaCO_3 полученное нами значение $T_{\text{фп}}$ – практически совпадает, а значение $H_{\text{фп}}$ отличается от полученных в [18] результатов на 2,7 %.

Разработанные СО прошли метрологическую экспертизу и внесены в Реестр утвержденных типов стандартных образцов ФИФ ОЕИ в качестве комплекта стандартных образцов утвержденного типа температуры и удельной энтальпии фазовых переходов (набор СО СОТСФ-2) ГСО 11890–2022/ГСО 11896–2022.

С точки зрения практической значимости полученных результатов аттестованные СО позволяют расширить возможности: а) установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики установок и средств измерений термического анализа; б) аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений температуры фазовых переходов в металлах, солях металлов, оксидах металлов, полимерных материалах, органических и неорганических веществах.

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: Непомилуев А. М. – разработка замысла исследования, разработка концепции исследования, проведение исследовательских работ; Шипицын А. П. – разработка методологии/методики,

осуществление формального анализа, написание чернового варианта статьи, проведение исследовательских работ; Тюрнина А. Е.—проверка и редакция текста статьи.

Contribution of the authors: Nepomiluev A. M.—development of the research concept, conducting research work; Shipitsyn A. P.—development of a methodology/procedure, implementation of a formal analysis, writing a draft version of the article, conducting research work; Tyurnina A. E.—manuscript revision and editing.

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

- Standards, calibration, and guidelines in microcalorimetry. Part 2. Calibration standards for differential scanning calorimetry (IUPAC Technical Report) / G. D. Gatta [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. 2006. Vol. 78, № 7. P. 1455–1476. <https://doi.org/10.1351/pac200678071455>
- Hill J. O. For better thermal analysis and calorimetry // *International Confederation for Thermal Analysis*. 3rd ed. 1991.
- Die temperaturkalibrierung dynamischer kalorimeter / G. W. H. Höhne [et al.] // *PTB-Mitteilungen*. 1990. Vol. 100, № 1. P. 25–31.
- The temperature calibration of scanning calorimeters / G. W. H. Höhne [et al.] // *Thermochica Acta*. 1990. Vol. 160, № 1. P. 1–12. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(90\)80235-Q](https://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80235-Q)
- Die temperaturkalibrierung dynamischer Kalorimeter II. Kalibriersubstanzen. / H. K. Cammenga [et al.] // *PTB-Mitteilungen*. 1992. Vol. 102, № 1. P. 13–18.
- The temperature calibration of scanning Kalorimeters. Part 2. Calibration substances / H. K. Cammenga [et al.] // *Thermochica Acta*. 1993. Vol. 219. P. 333–342. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80510-H](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80510-H)
- Die kalorische kalibrierung dynamischer Kalorimeter / S. M. Sarge [et al.] // *PTB-Mitteilungen*. 1993. Vol. 103. P. 491–512.
- The caloric calibration of scanning calorimeters / S. M. Sarge [et al.] // *Thermochica Acta*. 1994. Vol. 247, № 2. P. 129–168. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)80118-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)80118-5)
- Metrologically based procedure for the temperature, heat and heat flow rate calibration of DSC / S. M. Sarge [et al.] // *Journal of Thermal Analysis*. 1997. Vol. 49. P. 1125–1134. <https://doi.org/10.1007/BF01996802>
- Donald G. A., Richard W. C. Thermodynamic properties of the NaCl+H₂O system. 4. Heat capacities of H₂O and NaCl(aq) in cold-stable and supercooled states // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000. Vol. 104, № 35. P. 8563–8584. <https://doi.org/10.1021/jp0003914>
- Gmelin E., Sarge S. M. Calibration of differential scanning calorimeters // *Pure and Applied Chemistry*. 1995. Vol. 67, № 11. P. 1789–1800. <http://dx.doi.org/10.1351/pac199567111789>
- Государственный первичный специальный эталон единиц удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температур от 700 до 1800 К ГЭТ 67–2013 / В. В. Казанцев [и др.] // *Измерительная техника*. 2015. № 2. С. 11–17.
- Попов М. М. Термометрия и калориметрия. 2-е изд. перераб. М.: Из-во Московского Университета, 1954. 943 с.
- Жарский И. М., Новиков Г. И. Физические методы исследования в неорганической химии: учебное пособие для химических и химико-технологических вузов. М.: Высшая школа, 1988. 271 с.
- Thermal analysis study of phase transformations of magnesium and calcium methanesulfonates / D. A. Kosova [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020. Vol. 65, № 5. P. 752–757. <https://doi.org/10.31857/S0044457X200501282020>
- Preston-Thomas H. The international temperature scale of 1990 (ITS-90) // *Metrologia*. 1990. Vol. 27, № 1. P. 3–10. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/27/1/002>
- Temperature, heat and heat flow rate calibration of scanning calorimeters in the cooling mode / S. M. Sarge [et al.] // *Thermochica Acta*. 2000. Vol. 361, № 1–2. P. 1–20. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00543-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00543-8)
- Earnest C. M., Miller E. T. An assessment of barium and strontium carbonates as temperature and enthalpy standards // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017. Vol. 130. P. 2277–2282. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6539-2>

REFERENCES

- Gatta G. D., Richardson M. J., Sarge S. M., Stölen S. Standards, calibration, and guidelines in microcalorimetry. Part 2. Calibration standards for differential scanning calorimetry (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2006;78(7):1455–1476. <https://doi.org/10.1351/pac200678071455>

2. Hill J. O. For better thermal analysis and calorimetry. In: International Confederation for Thermal Analysis. 3rd ed. 1991.
3. Höhne G. W. H., Cammenga H. K., Eysel W., Gmelin E., Hemminger W. Die temperaturkalibrierung dynamischer kalorimeter. *PTB-Mitteilungen*. 1990;100(1):25–31.
4. Höhne G. W. H., Cammenga H. K., Eysel W., Gmelin E., Hemminger W. The temperature calibration of scanning calorimeters. *Thermochimica Acta*. 1990;160(1):1–12. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(90\)80235-Q](https://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80235-Q)
5. Cammenga H. K., Eysel W., Gmelin E., Hemminger W., Höhne G. W. H., Sarge S. M. Die temperaturkalibrierung dynamischer Kalorimeter II. Kalibriersubstanzen. *PTB-Mitteilungen*. 1992;102(1):13–18.
6. Cammenga H. K., Eysel W., Gmelin E., Hemminger W., Höhne G. W. H., Sarge S. M. The temperature calibration of scanning Kalorimeters. Part 2. Calibration substances. *Thermochimica Acta*. 1993;219:333–342. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80510-H](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80510-H)
7. Sarge S. M., Gmelin E., Höhne G. W. H., Cammenga H. K., Hemminger W., Eysel W. Die kalorische kalibrierung dynamischer Kalorimeter. *PTB-Mitteilungen*. 1993;103:491–512.
8. Sarge S. M., Gmelin E., Höhne G. W. H., Cammenga H. K., Hemminger W., Eysel W. The caloric calibration of scanning calorimeters. *Thermochimica Acta*. 1994;247(2):129–168. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)80118-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)80118-5)
9. Sarge S. M., Hemminger W., Gmelin E., Höhne G. W. H., Cammenga H. K., Eysel W. Metrologically based procedure for the temperature, heat and heat flow rate calibration of DSC. *Journal of Thermal Analysis*. 1997;49:1125–1134. <https://doi.org/10.1007/BF01996802>.
10. Donald G. A., Richard W. C. Thermodynamic properties of the NaCl+H₂O system. 4. Heat capacities of H₂O and NaCl(aq) in cold-stable and supercooled states. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000;104(35):8563–8584. <https://doi.org/10.1021/jp0003914>
11. Gmelin E., Sarge S. M. Calibration of differential scanning calorimeters. *Pure and Applied Chemistry*. 1995;67(11):1789–1800. <http://dx.doi.org/10.1351/pac199567111789>
12. 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;58(2):121–126. <https://doi.org/10.1007/s11018-015-0673-7>
13. Popov M. M. Thermometry and calorimetry. 2nd ed. Moscow: Moscow University publ; 1954. 943 p. (In Russ.).
14. Zharskiy I. M., Novikov G. I. Physical research methods in inorganic chemistry: textbook for chemical and chemical-technological universities. Moscow: Vysshaya shkola; 1988. 271 p. (In Russ.).
15. 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. <https://doi.org/10.31857/S0044457X200501282020>
16. Preston-Thomas H. The international temperature scale of 1990 (ITS-90). *Metrologia*. 1990;27(1):3–10. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/27/1/002>
17. Sarge S. M., Höhne G. W. H., Cammenga H. K., Eysel W., Gmelin E. Temperature, heat and heat flow rate calibration of scanning calorimeters in the cooling mode. *Thermochimica Acta*. 2000;361(1–2):1–20. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00543-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00543-8)
18. Earnest C. M., Miller E. T. An assessment of barium and strontium carbonates as temperature and enthalpy standards. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017;130:2277–2282. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6539-2>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- ASTM E473–16 Standard terminology relating to thermal analysis and rheology. <https://doi.org/10.1520/E0473-16>
- ASTM E967–08 Standard practice for temperature calibration of differential scanning calorimeters and differential thermal analyzers. <https://doi.org/10.1520/E0967-08>
- DIN51004:1992 Thermal analysis; determination of melting temperatures of crystalline materials by differential thermal analysis. Beuth-Verlag, Berlin: Deutsches Institut für Normung; 1994. 4 p.
- DIN51007:1994 Thermal analysis; differential thermal analysis; principles. Beuth-Verlag, Berlin: Deutsches Institut für Normung; 1994. 11 p.
- Gesellschaft für Thermische Analyse (GEFTA) // GEFTA [website]. URL: <https://www.gefta.org/index.php> (дата обращения: 10.10.2022).
- International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC). // ICTAC [website]. URL: <http://www.ictac.org/index.html> (дата обращения: 10.10.2022).
- ISO 9000:2015 Quality management systems – Fundamentals and vocabulary. Available via ISO. <https://www.iso.org/ru/standard/45481.html>. (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. М.: 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. М.: Стандартинформ, 2019. 14 с.
- ГОСТ Р 8.872–2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 700 до 1800 К = State system

for ensuring the uniformity of measurements. State verification schedule for means of measuring specific enthalpy and specific heat-conduction of solid frames in the range of temperature from 700 to 1800 K. М.: Стандартинформ, 2014. 8 с.

ГСО 1363–78 Стандартный образец утвержденного типа термодинамических свойств (хлористый калий) (СОТС-5) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2018. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/394230> (дата обращения: 14.10.2022).

ГСО 2312–82/2316–82 Стандартный образец утвержденного типа температур и теплот фазовых переходов (комплект СОТСФ) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2022. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/393963> (дата обращения: 14.10.2022).

ГСО 11890–2022/ГСО 11896–2022 Стандартный образец утвержденного типа температуры и удельной энтальпии фазовых переходов металлов и солей металлов (набор СО СОТСФ-2) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2022. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1398408> (дата обращения: 14.10.2022).

ГЭТ 34–2020 Государственный первичный эталон единицы температуры в диапазоне от 0 до 3200 °С / институт-хранитель УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2013. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/1385580> (дата обращения: 14.10.2022).

ГЭТ 67–2013 Государственный первичный эталон единиц удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 700 до 1800 К / институт-хранитель УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2013. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397945> (дата обращения: 14.10.2022).

ГЭТ 173–2017 Государственный первичный эталон единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах / институт-хранитель УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2017. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397857> (дата обращения: 14.10.2022).

М.221.0029/RA.RU.311866/2021 Методика измерений температуры фазовых переходов высокочистых металлов и неорганических соединений методом дифференциальной сканирующей калориметрии: УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2021. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/1391509>. (дата обращения: 14.10.2022).

Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology> (дата обращения: 14.10.2022).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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>

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
anastasiya.uniim@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2032-3427>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Andrei M. Nepomiluev – Cand. Sci. (Chem.), 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>

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>

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>