

Рук. лаб.: Корчагина Елена Николаевна
E-mail: E.N.Korchagina@vniim.ru
Тел. (812) 323-96-39



ВНИИМ

ФГУП "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И.Менделеева"

Лаборатория калориметрии сжигания и высокочистых органических веществ метрологического назначения

О ПРОБЛЕМАХ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

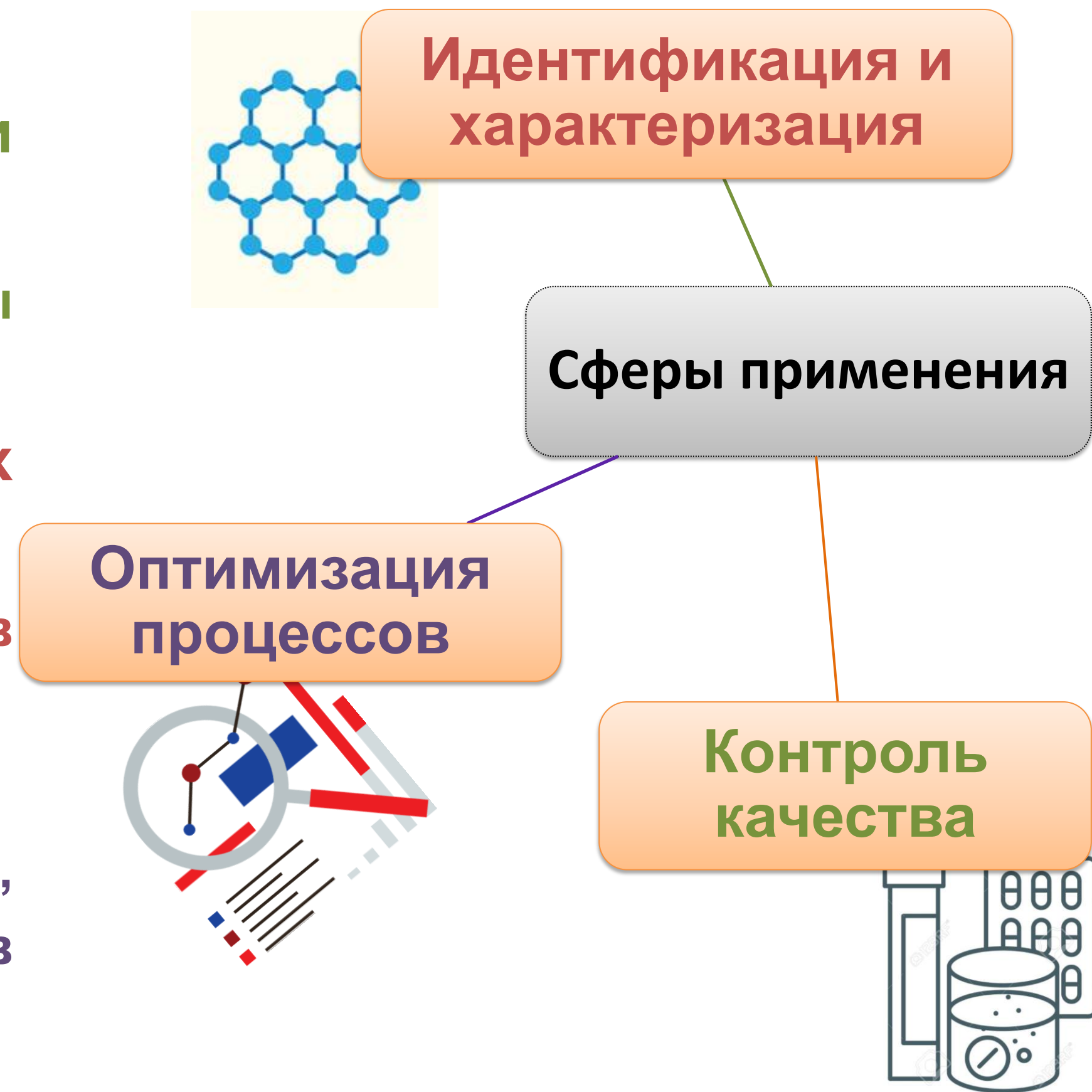
www.vniim.ru

RST

ВВЕДЕНИЕ

Сферы применения результатов измерений температуры плавления органических веществ:

- **Контроль качества в фармацевтической и химической отрасли**
(идентификация и оценка степени чистоты полученных соединений)
- **Идентификация и характеристика химических соединений в научных исследованиях**
(оценка характеристик полимеров, ингредиентов косметических средств)
- **Оптимизация процессов синтеза**
(оптимизация условий проведения реакций, увеличения выхода и степени чистоты продуктов реакций)



МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Оптические методы



Стадия А



Стадия В



Стадия С



Стадия D



Стадия E

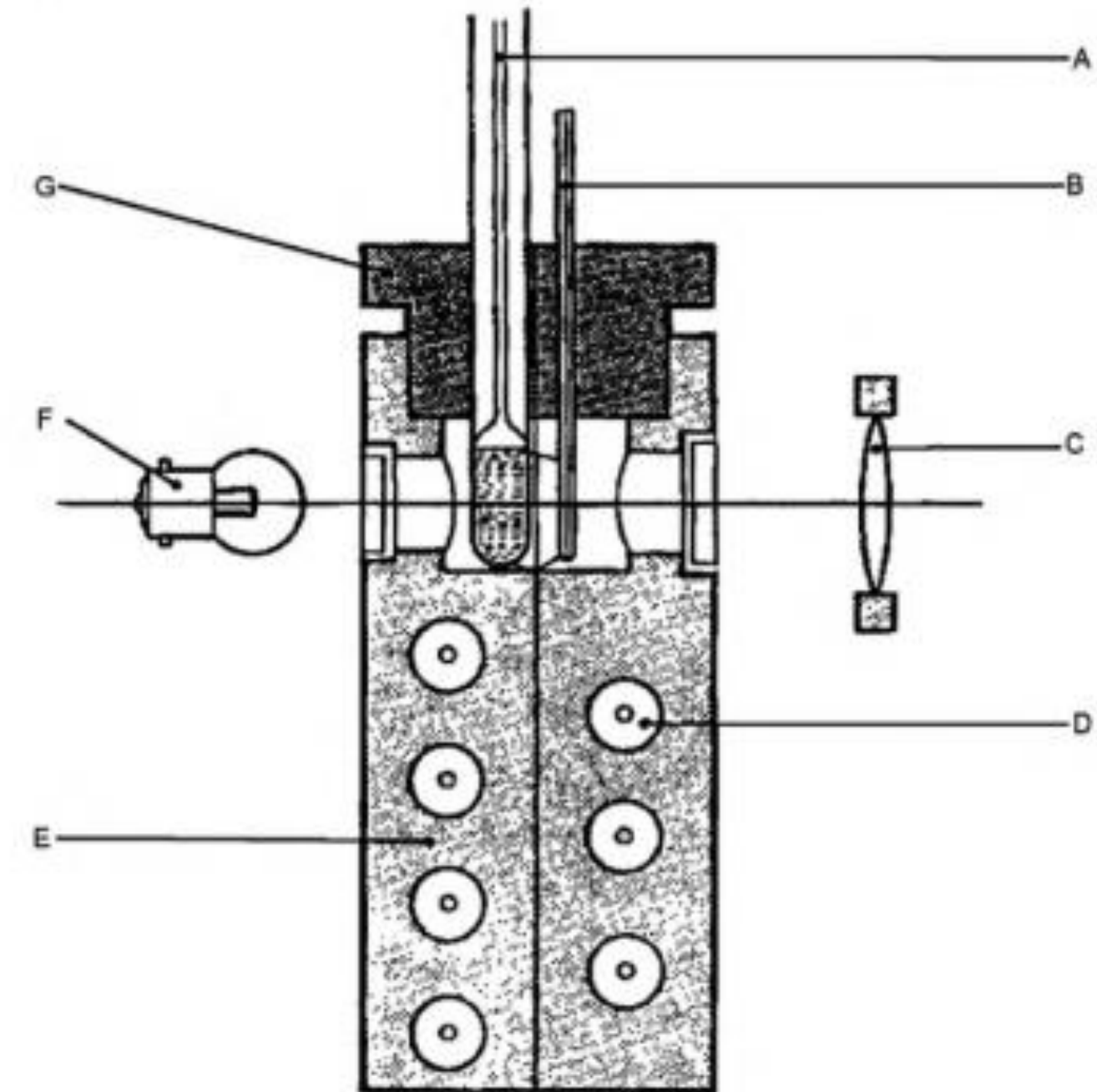
МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Оптические методы

Фиксация фотодетектором



Визуальная фиксация

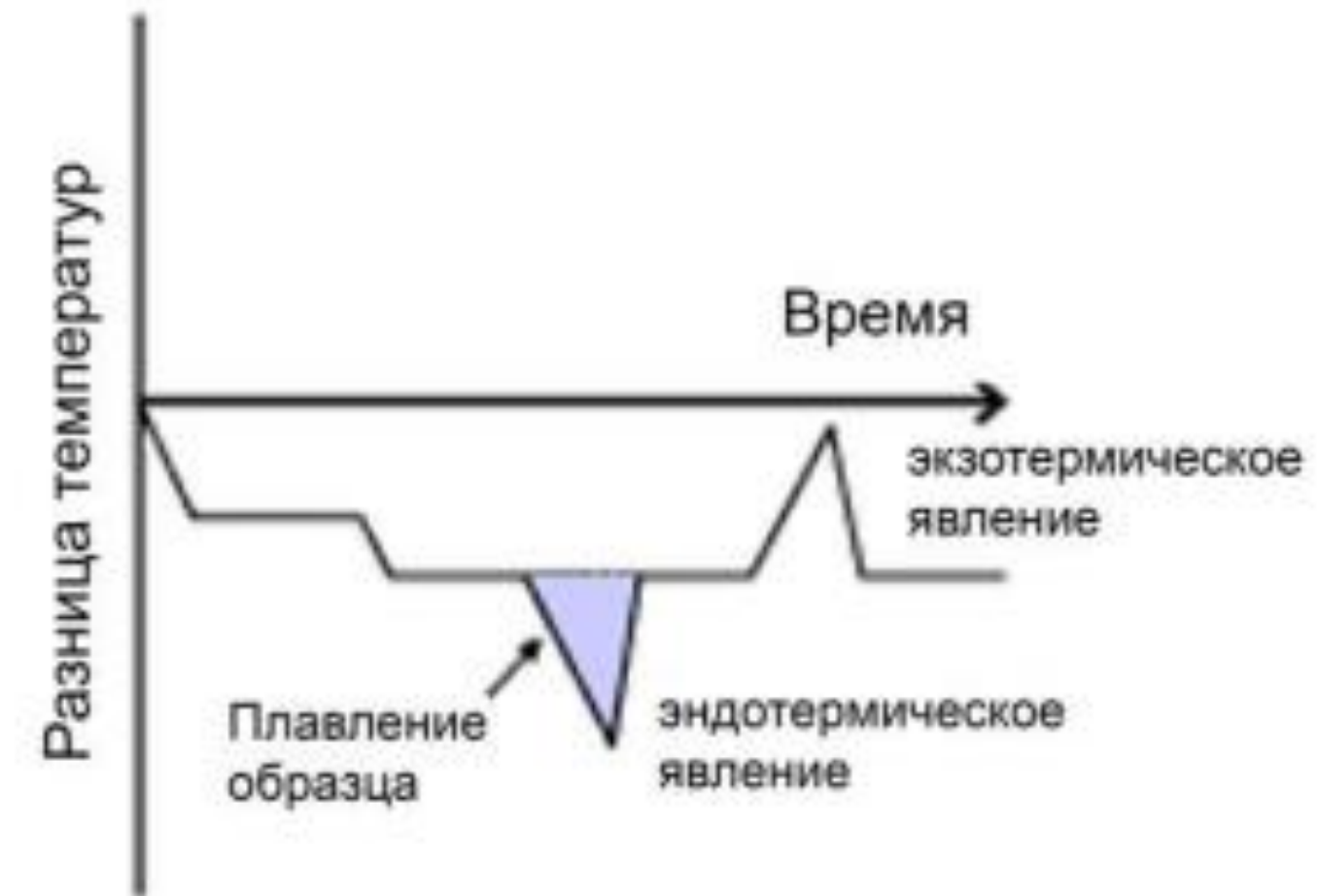
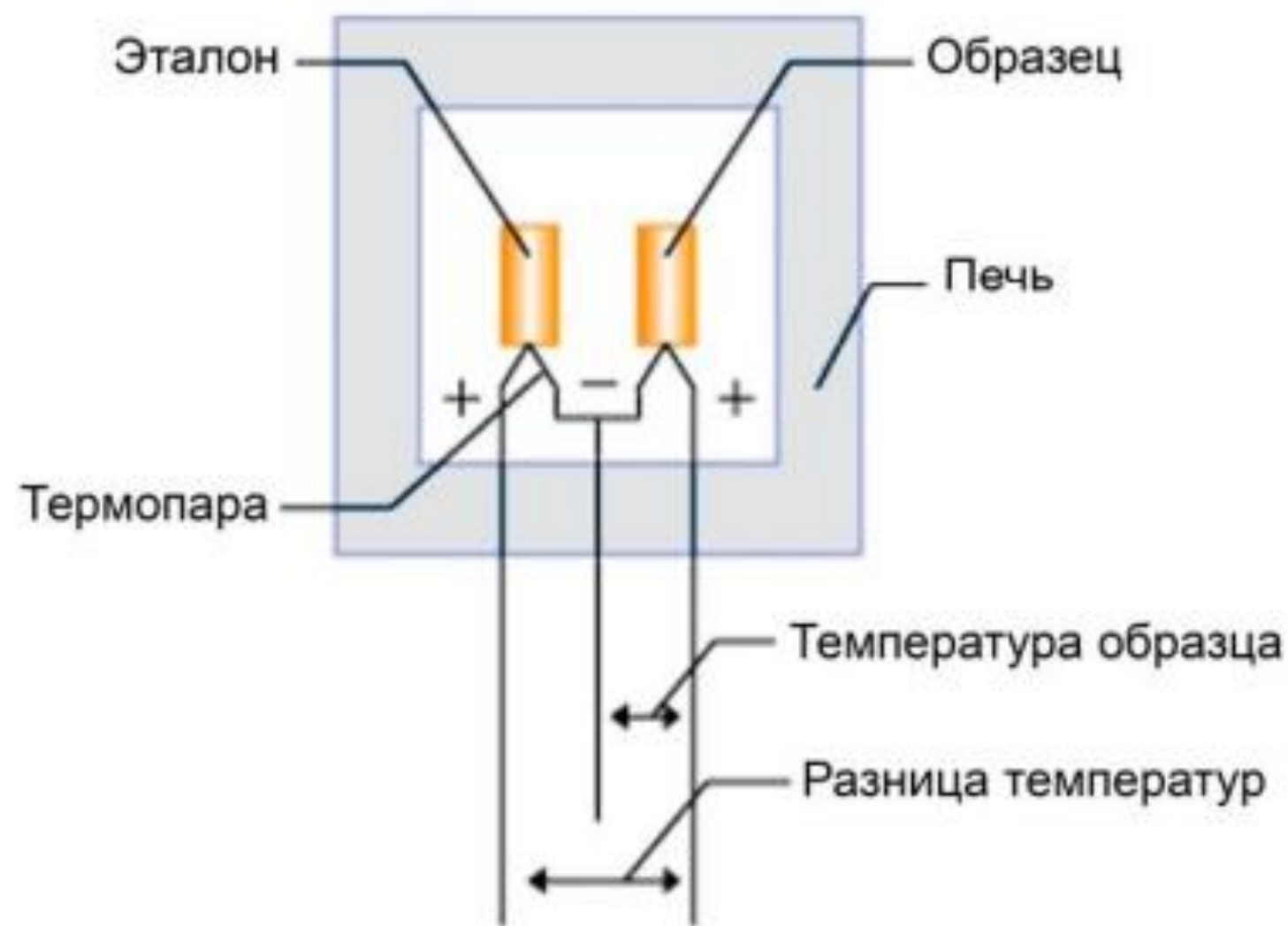


A — термометр; B — капиллярная трубка; C — окуляр; D — электросопротивление;
E — металлический нагревательный блок; F — лампа; G — металлическая пробка

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Калориметрические методы

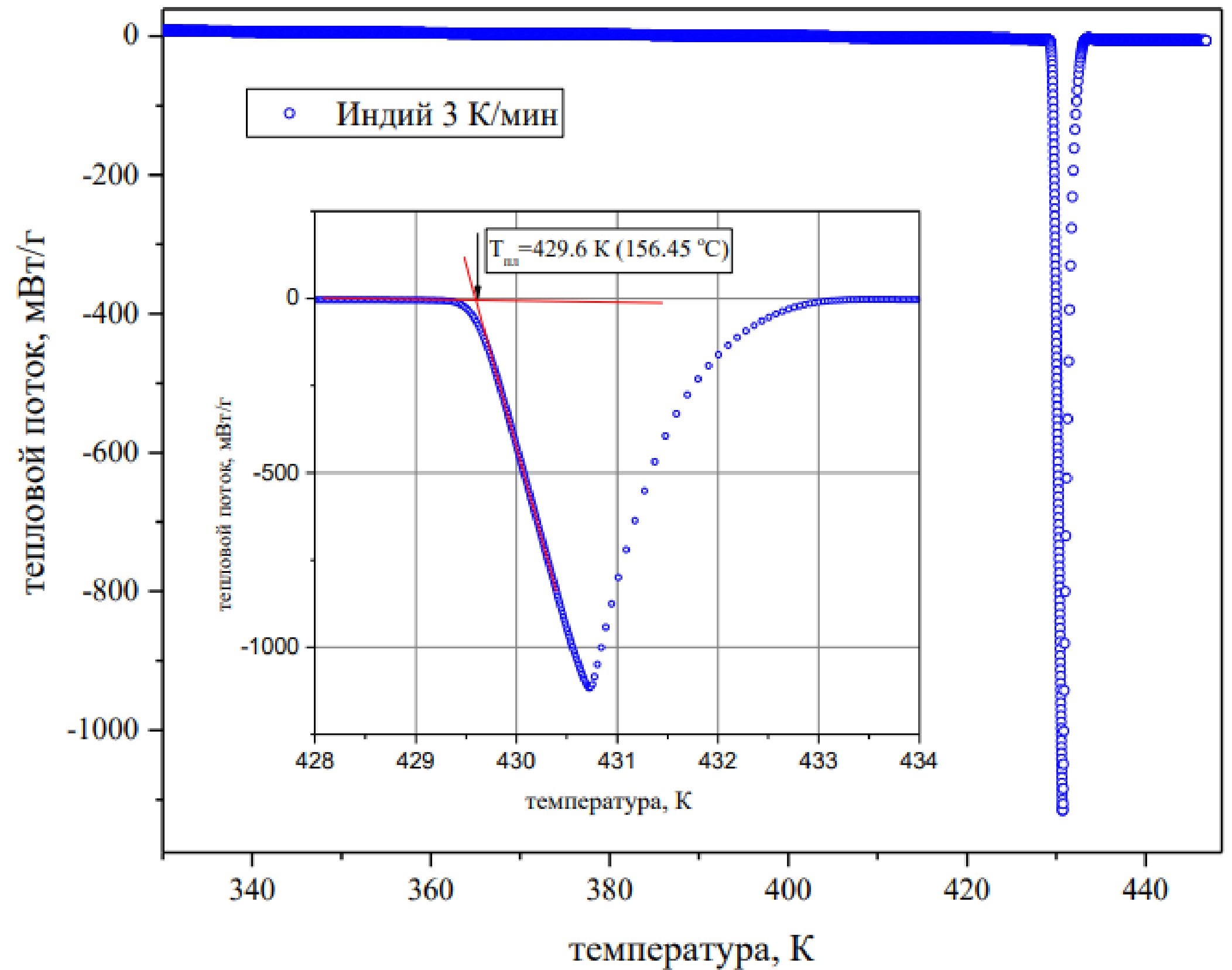
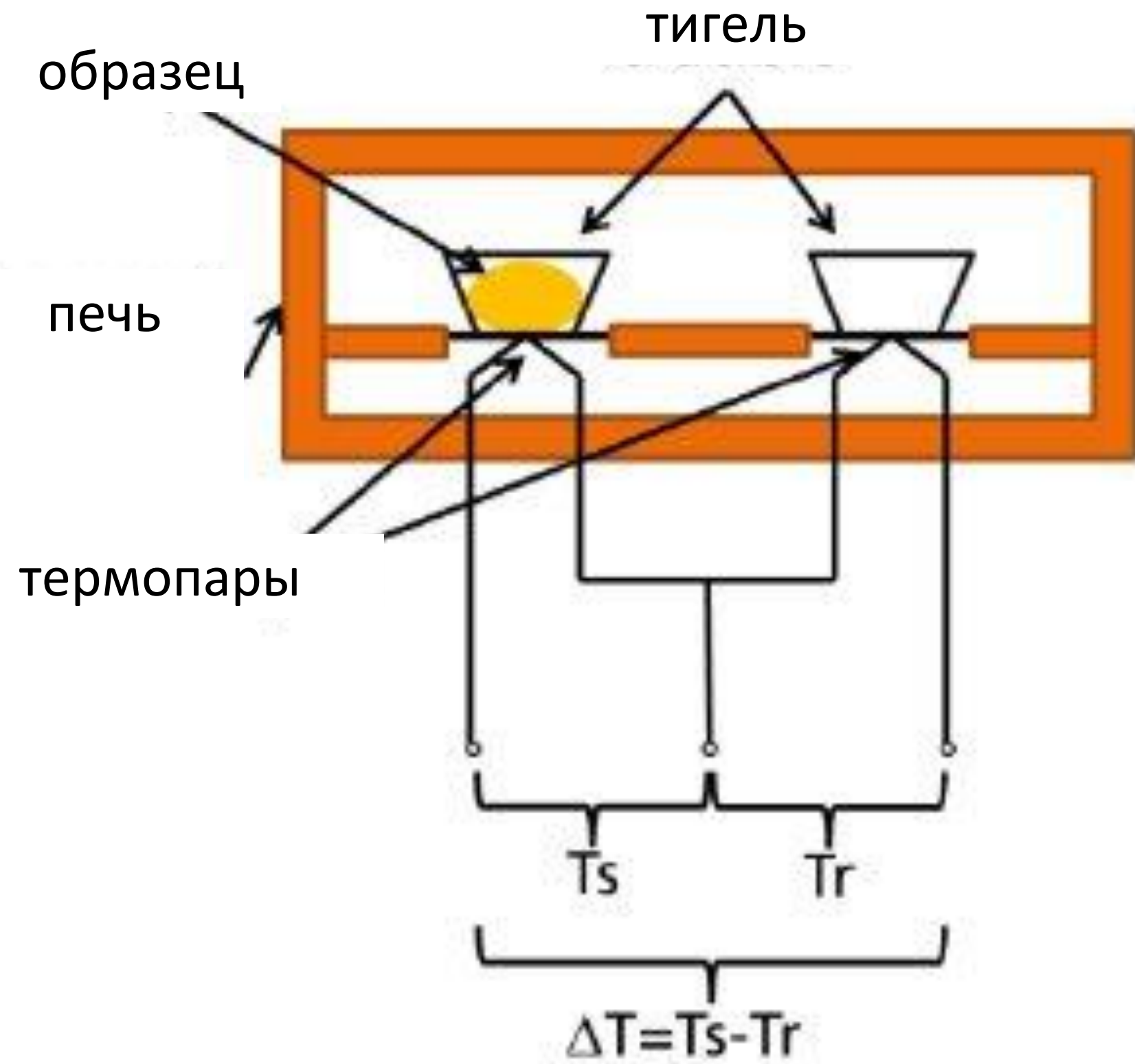
ДТА



МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

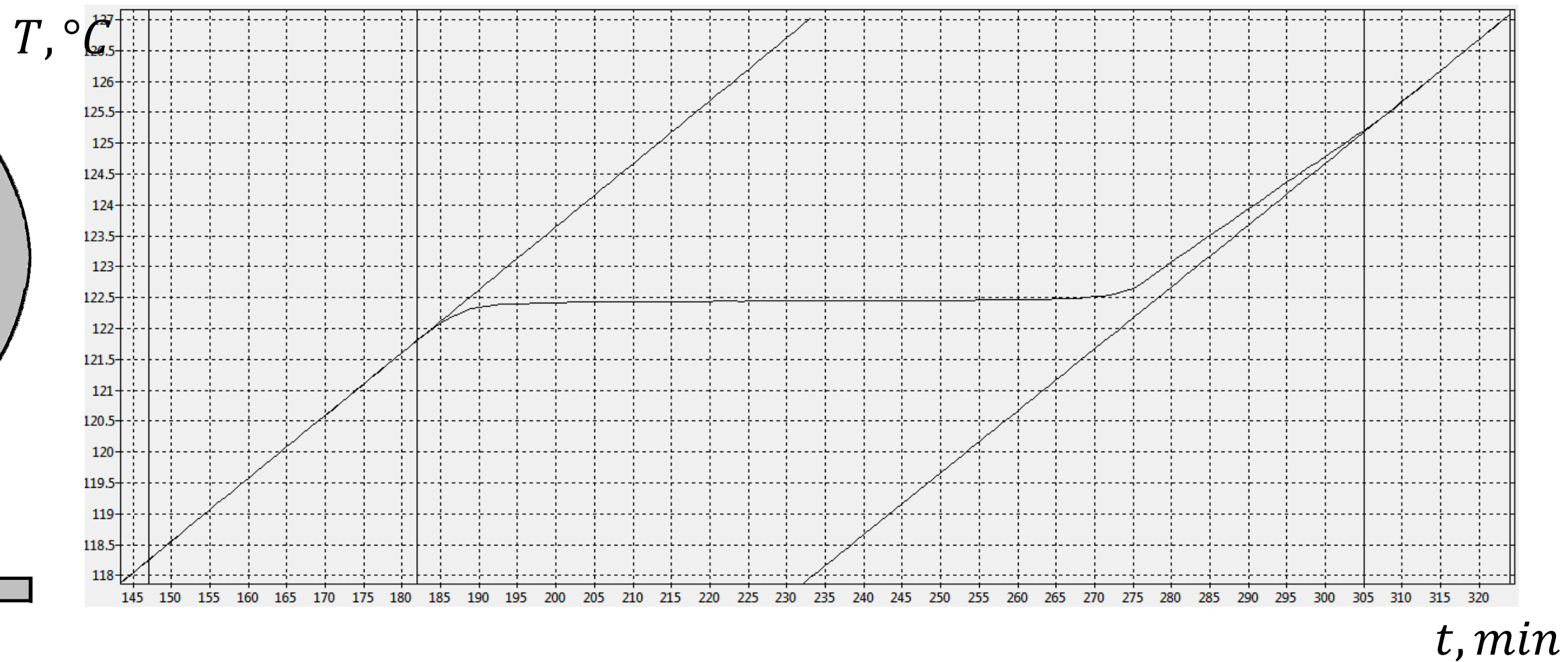
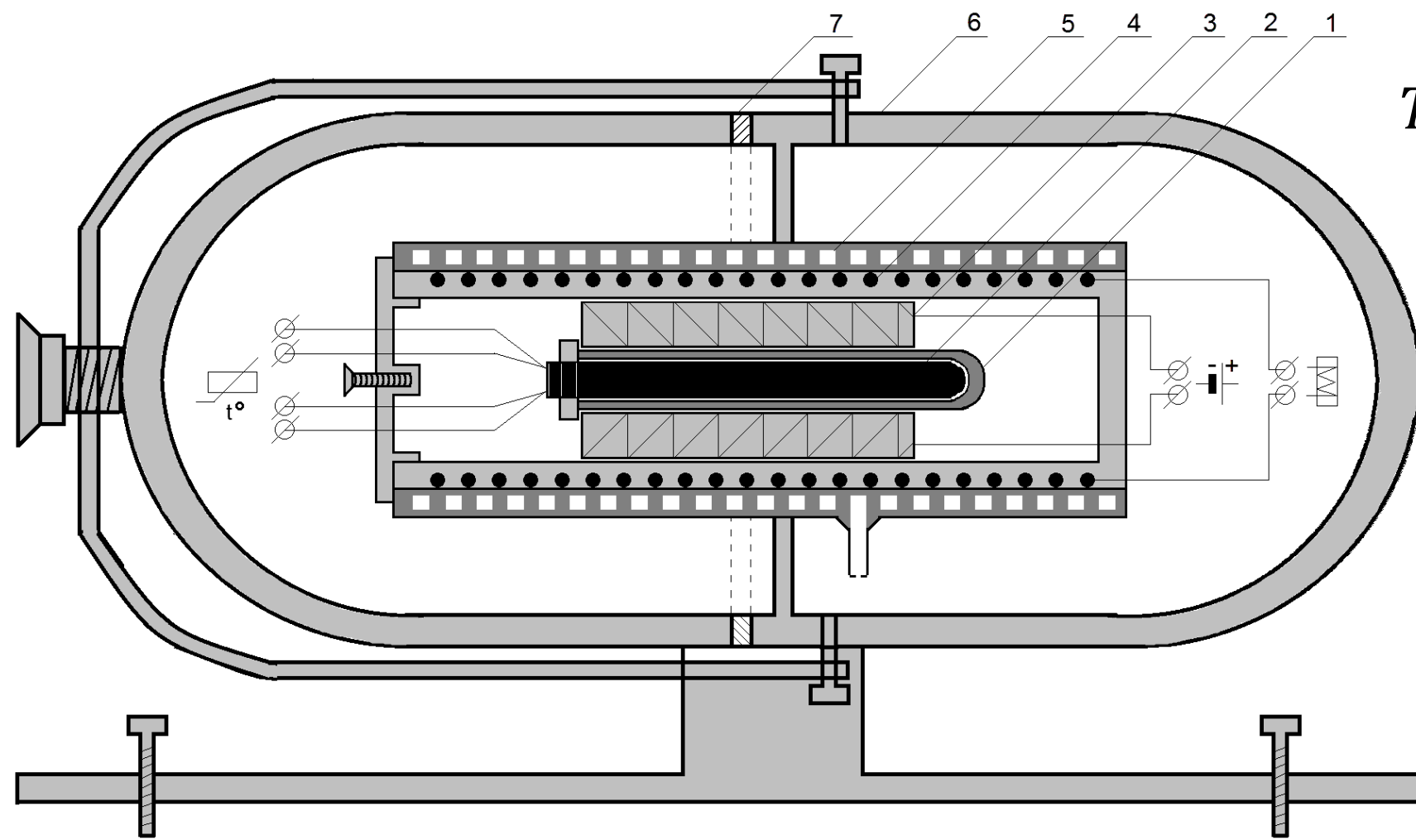
Калориметрические методы

ДСК



МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Калориметрические методы Адиабатическая калориметрия



- 1 – ампула с веществом, 2 – датчик температуры ампулы (термометр сопротивления), 3 – датчик теплового потока (батарея дифференциальных термопреобразователей), 4 – нагреватель ячейки плавления, 5 – устройство охлаждения ячейки плавления жидким / газообразным азотом, 6 – сосуд Дьюара (корпус ячейки плавления)
7 – уплотнительная прокладка съемной части сосуда Дьюара

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Теплофизическое определение температуры плавления может быть представлено в виде: **температура (или интервал температур), в котором может быть достигнуто двухфазное равновесие (твердой и жидкой фазы) исследуемого вещества, при исчезающе малом количестве твердой фазы**

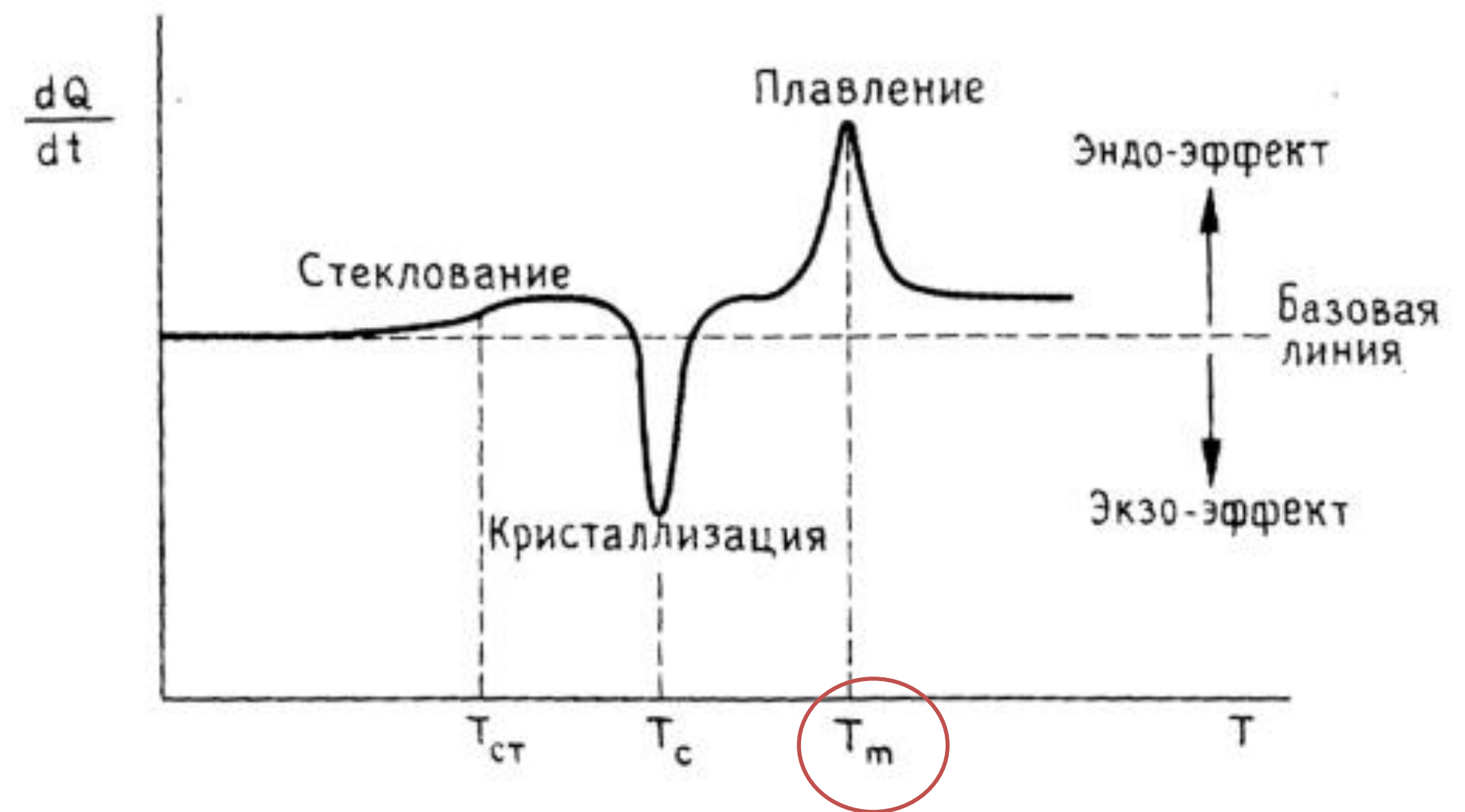
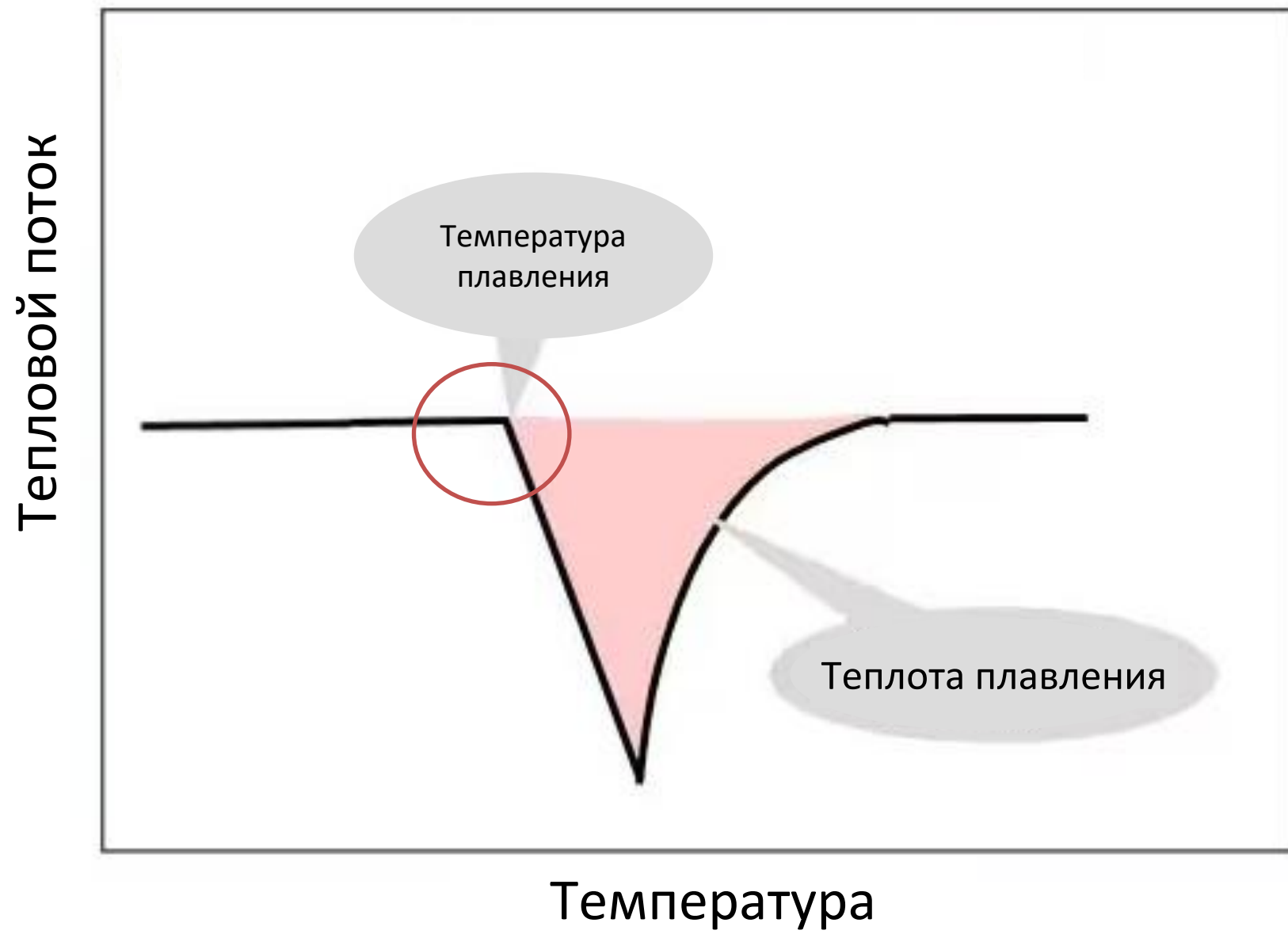
Принято считать, что за **температуру плавления вещества на графике $T(\tau)$** принимают **точку перегиба**, после которой начинается резкий рост температуры (переход от «полки» к нагреву жидкой фазы). Это, в идеале, отвечает **смене знака производной — $dT/d\tau$** .

На практике:

- **Температура начала плавления (Onset temperature)**
- **Температура наступления оптической прозрачности (Clear point)**
- **Температура полного расплавления (Liquefaction point)**
- **Температура появления мениска (Meniscus point)**
- **Интервал плавления (Melting range)**

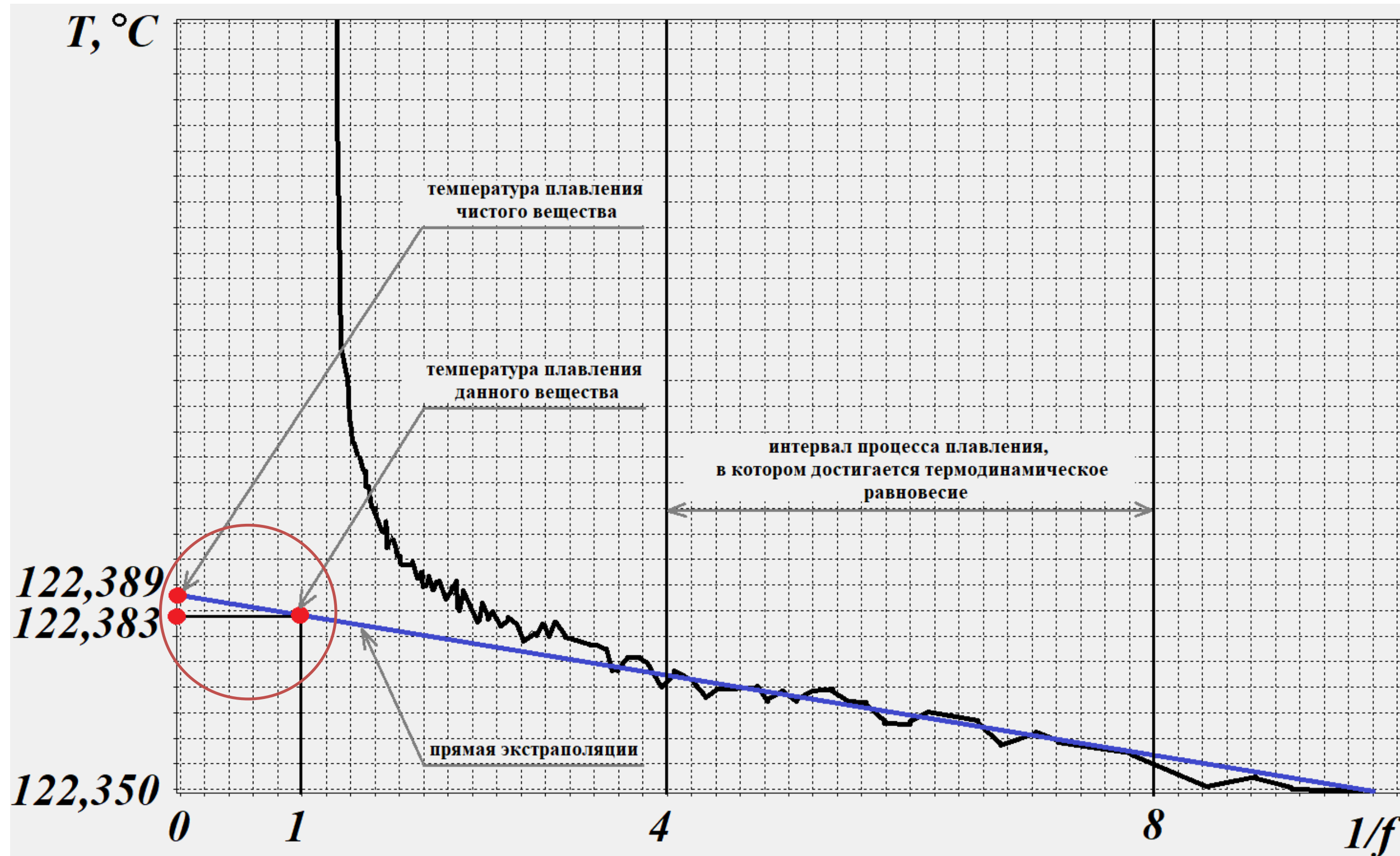
ОПРЕДЕЛЕНИЯ

ДСК/ДТА



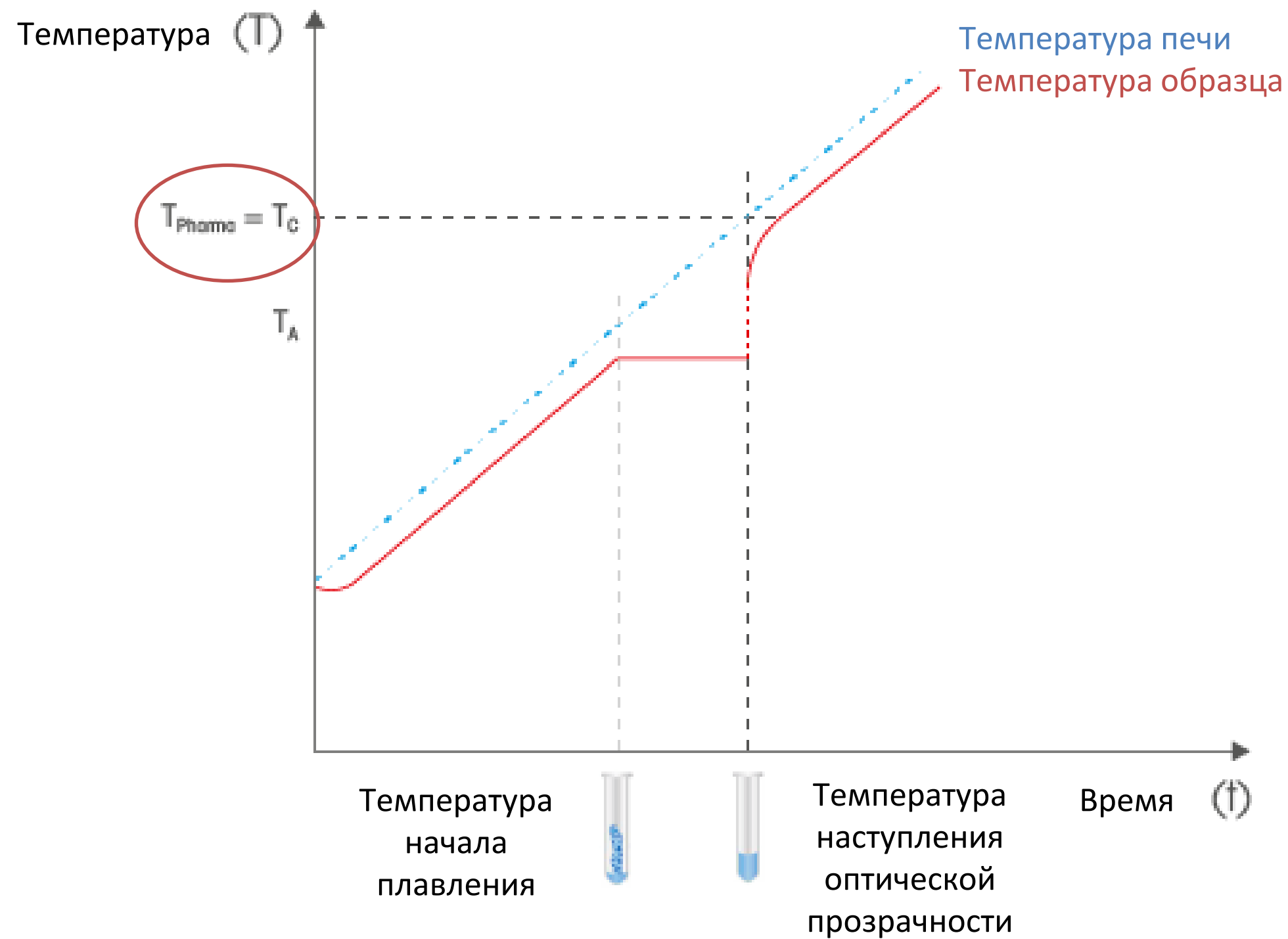
ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Адиабатическая калориметрия

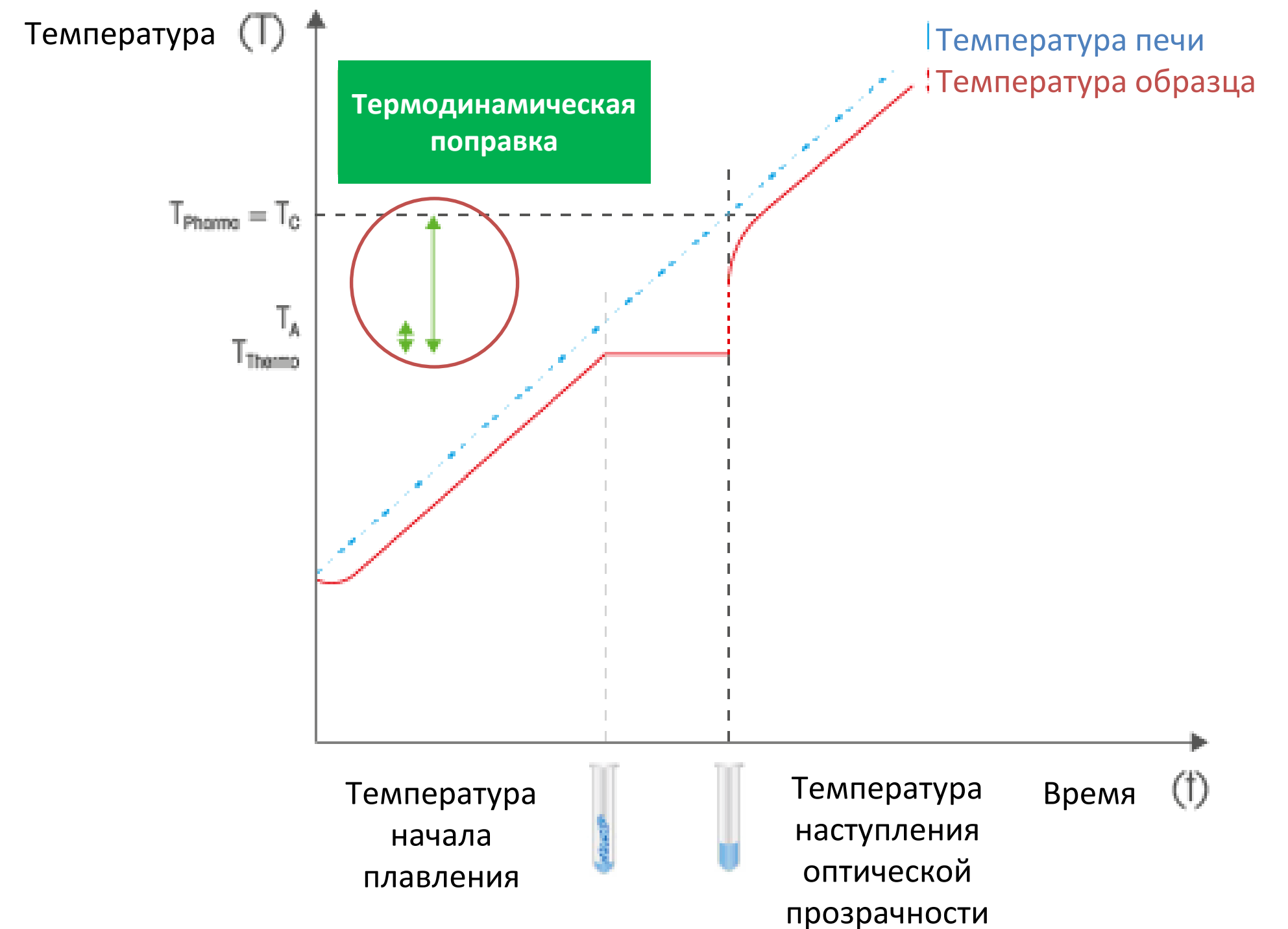


ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Оптические методы



«Фармакопейная» температура плавления



«Термодинамическая» температура плавления

ПАРК СИ

Типов СИ в ФИФ всего: 11

Диапазоны измерений: от 25 °С до 300-400 °С

Пределы допускаемой погрешности: от $\pm 0,2$ °С до $\pm 1,5$ °С

Из них в описании типа:

- Метрологические характеристики нормируются при скорости нагрева **0,2 °С/мин – 7 типов СИ**
- Скорость нагрева для метрологических характеристик **не указана – 4 типа СИ**

Из них скорость нагрева в методике поверки:

- **0,2 °С/мин – 3 типа СИ**
- **1 °С/мин – 2 типа СИ**
- **Не указана – 1 тип СИ**
- **Минимально возможная – 1 тип СИ**

Стандартные образцы температуры плавления органических веществ в РФ

Рег. №	Производитель	Срок свидетельства	Материал СО	Интервал допускаемых аттестованных значений, °С*	Границы допускаемой абсолютной погрешности аттестованного значения (при P = 0,95), °С
ГСО 11071-2018	АО «Меттлер-Толедо Восток», УНИИМ	21.06.2029	Бензойная кислота	122,1 – 124,8	± 0,2
ГСО 11070-2018	АО «Меттлер-Толедо Восток», УНИИМ	21.06.2029	Бензофенон	47,6 – 49,9	± 0,2
ГСО 7895-2001	Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Заявитель АО «Меттлер-Толедо Восток»)	14.02.2029	Кофеин	235,0-237,0	± 0,3

* Метрологические характеристики СО приведены для динамического режима нагрева со скоростью 0,2 °С/мин

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Стандартные образцы температуры плавления органических веществ в мире

ССО



天津大学
Tianjin University



СО

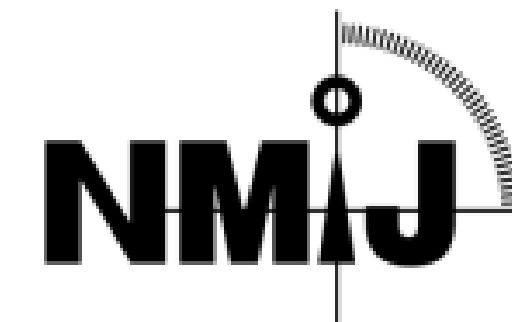


Фармакопейные СО



World Health Organization

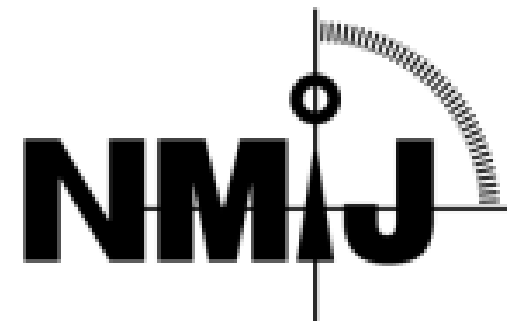
ССО ГНМИ
(циклогексан)



Материалы СО – около 40 различных веществ

Методы аттестации СО

Адиабатическая
калориметрия



Межлабораторный
эксперимент



SIGMA-ALDRICH®

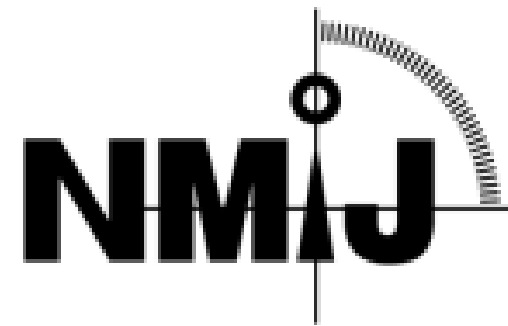
Прочие



МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Условия аттестации СО

Скорость нагрева $\leq 0,2$ °С/мин



SIGMA-ALDRICH®

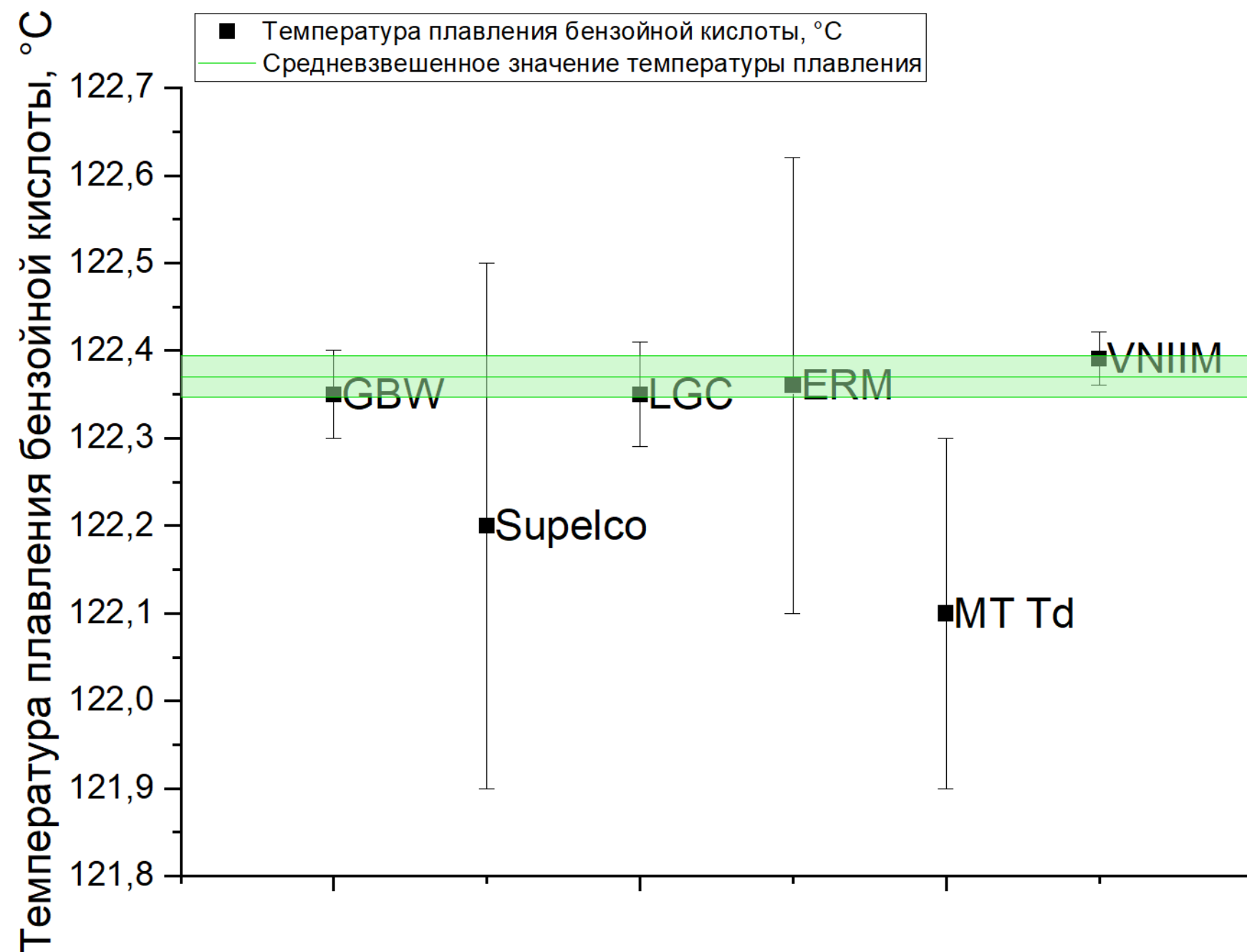


Скорость нагрева 1 °С/мин

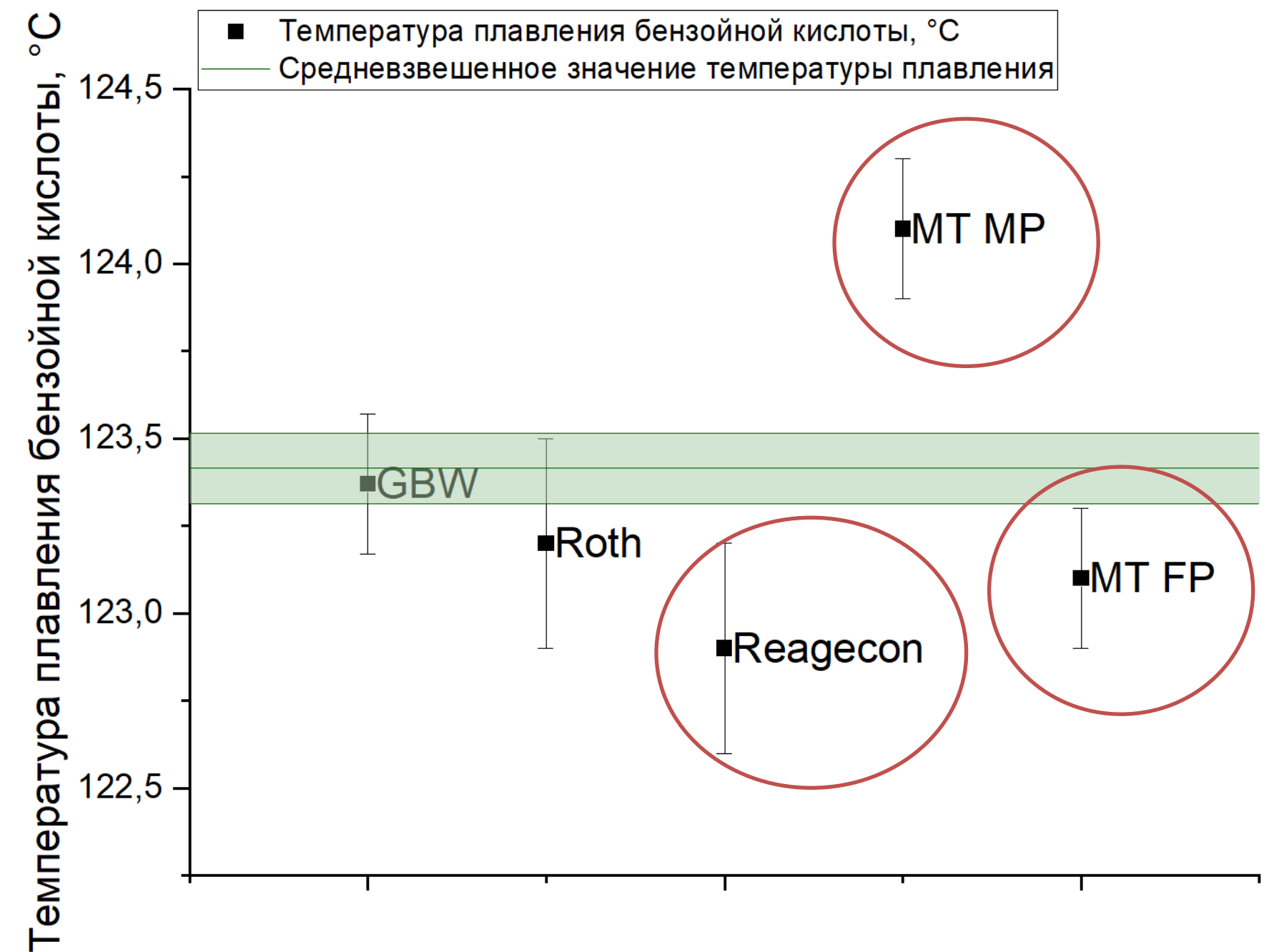


SIGMA-ALDRICH®

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СО



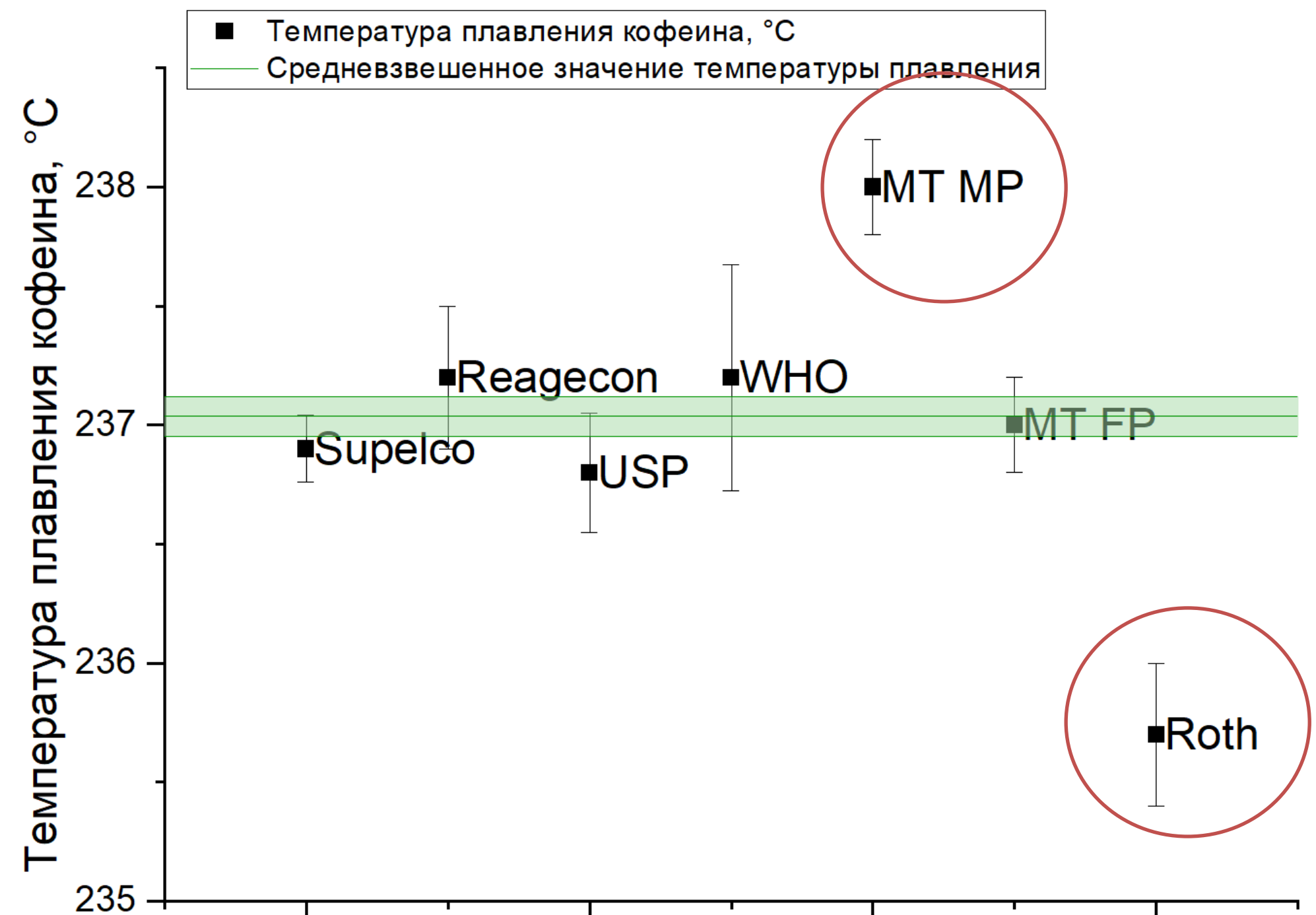
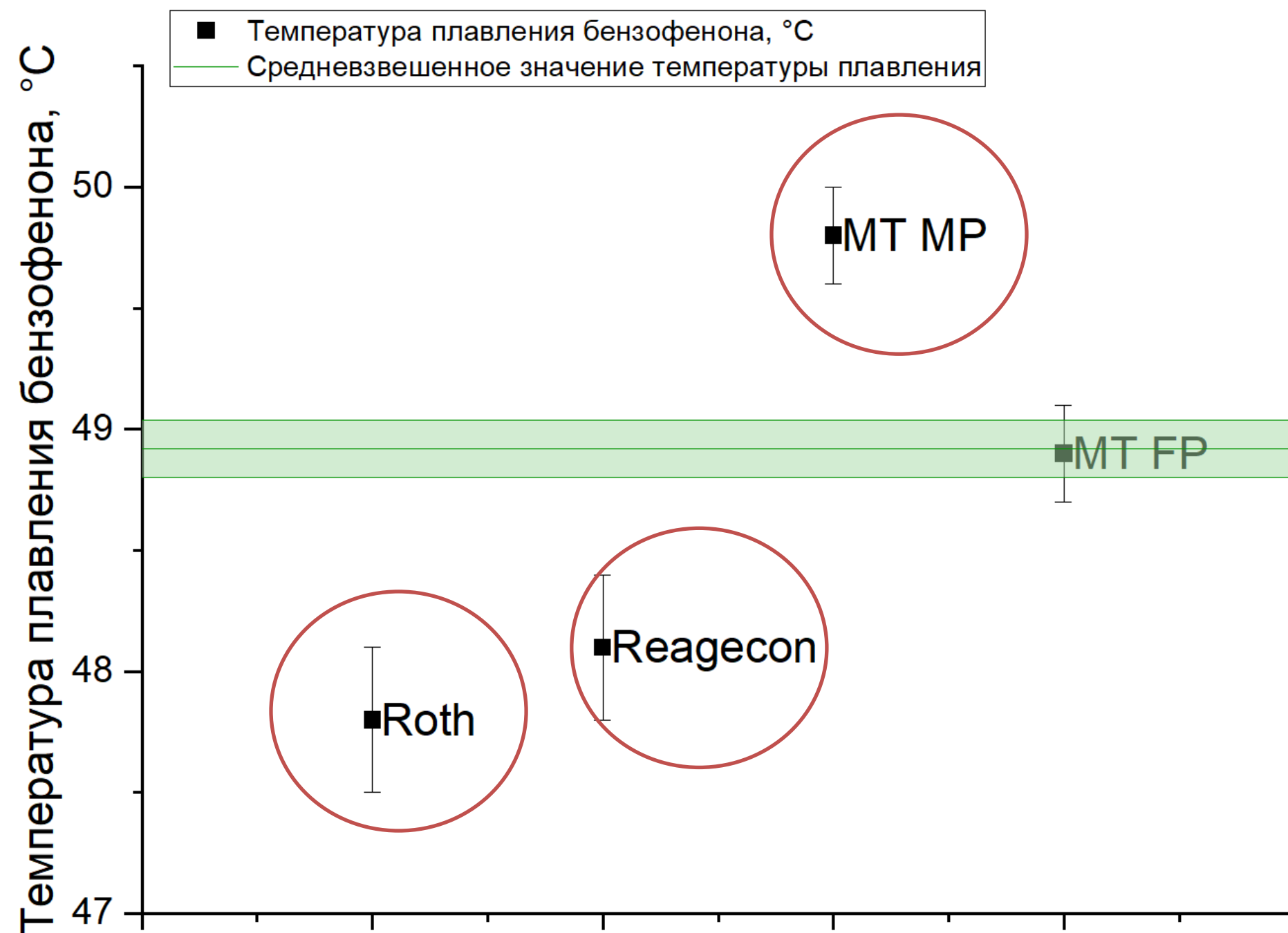
Скорость нагрева $\leq 0,2$ °C/мин



Скорость нагрева 1 °C/мин

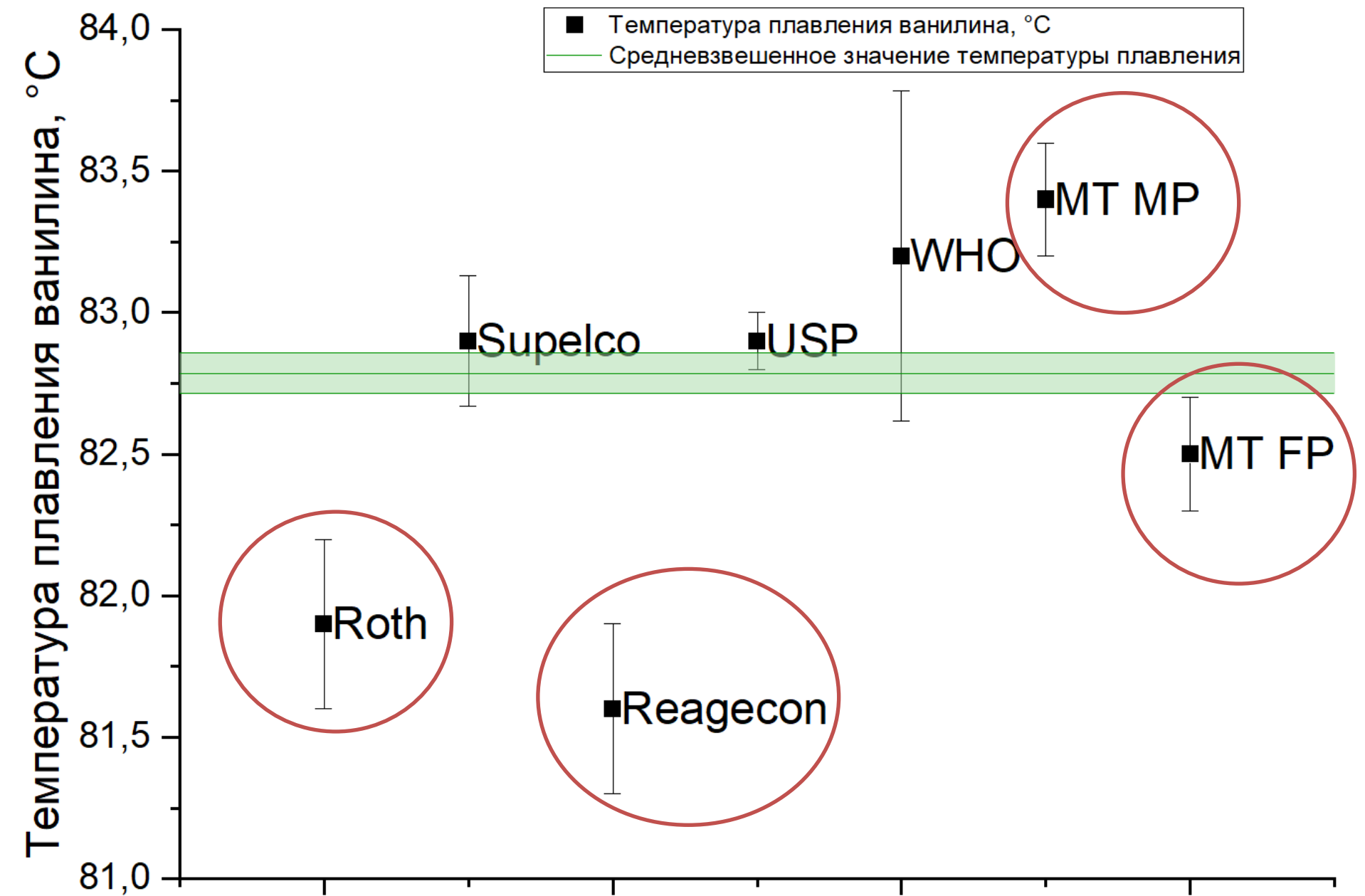
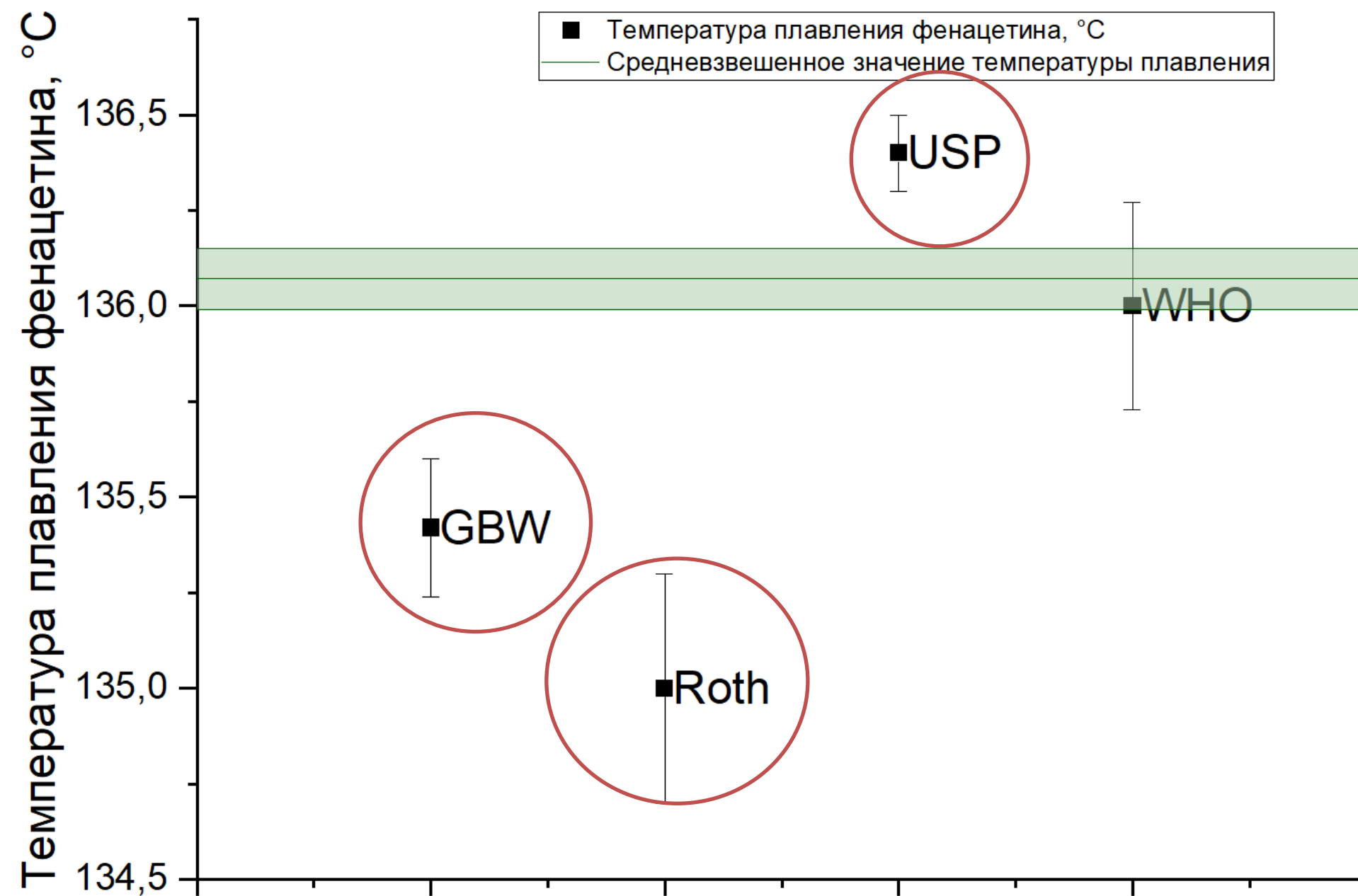
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СО

Скорость нагрева 1°C/мин

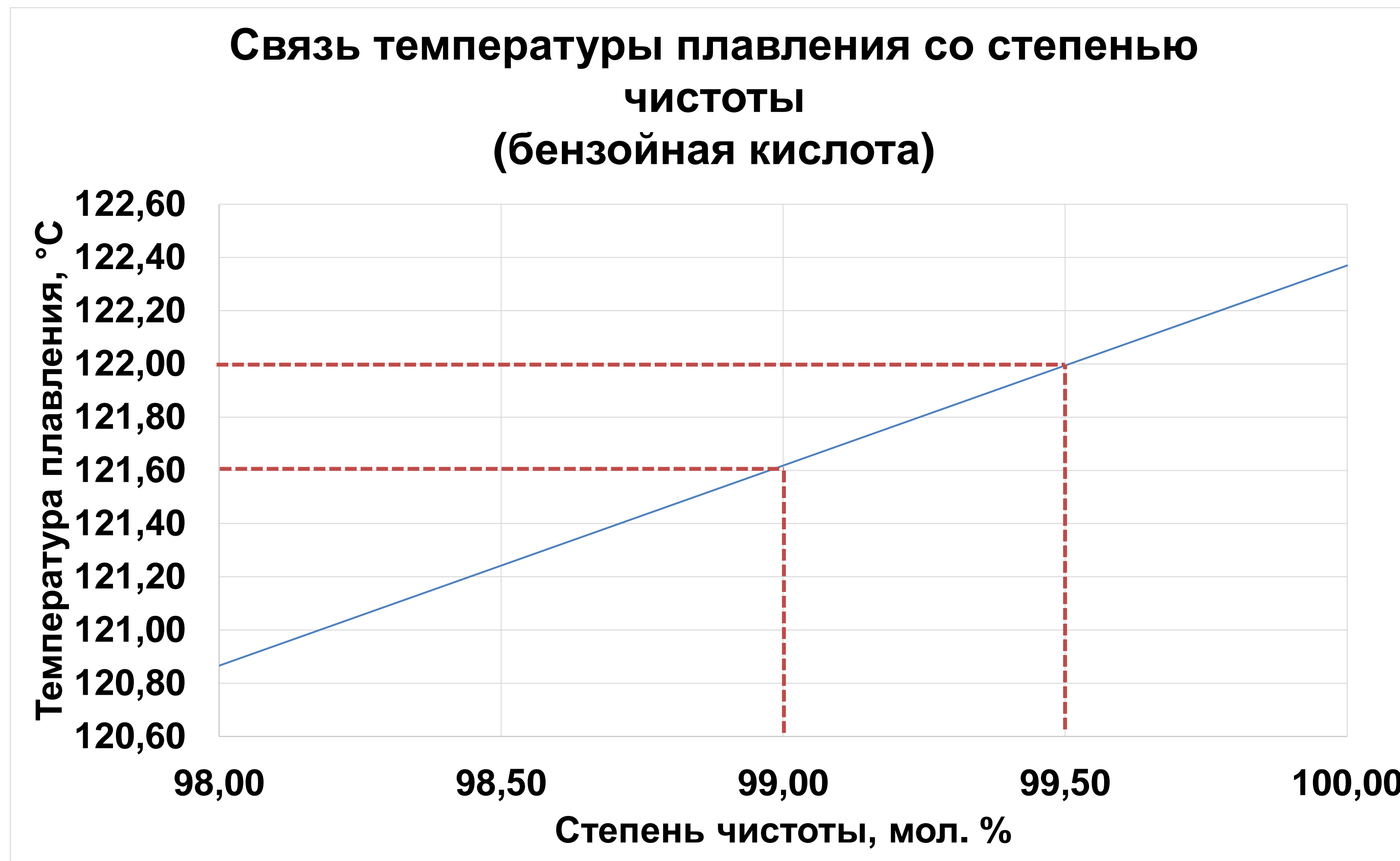


СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СО

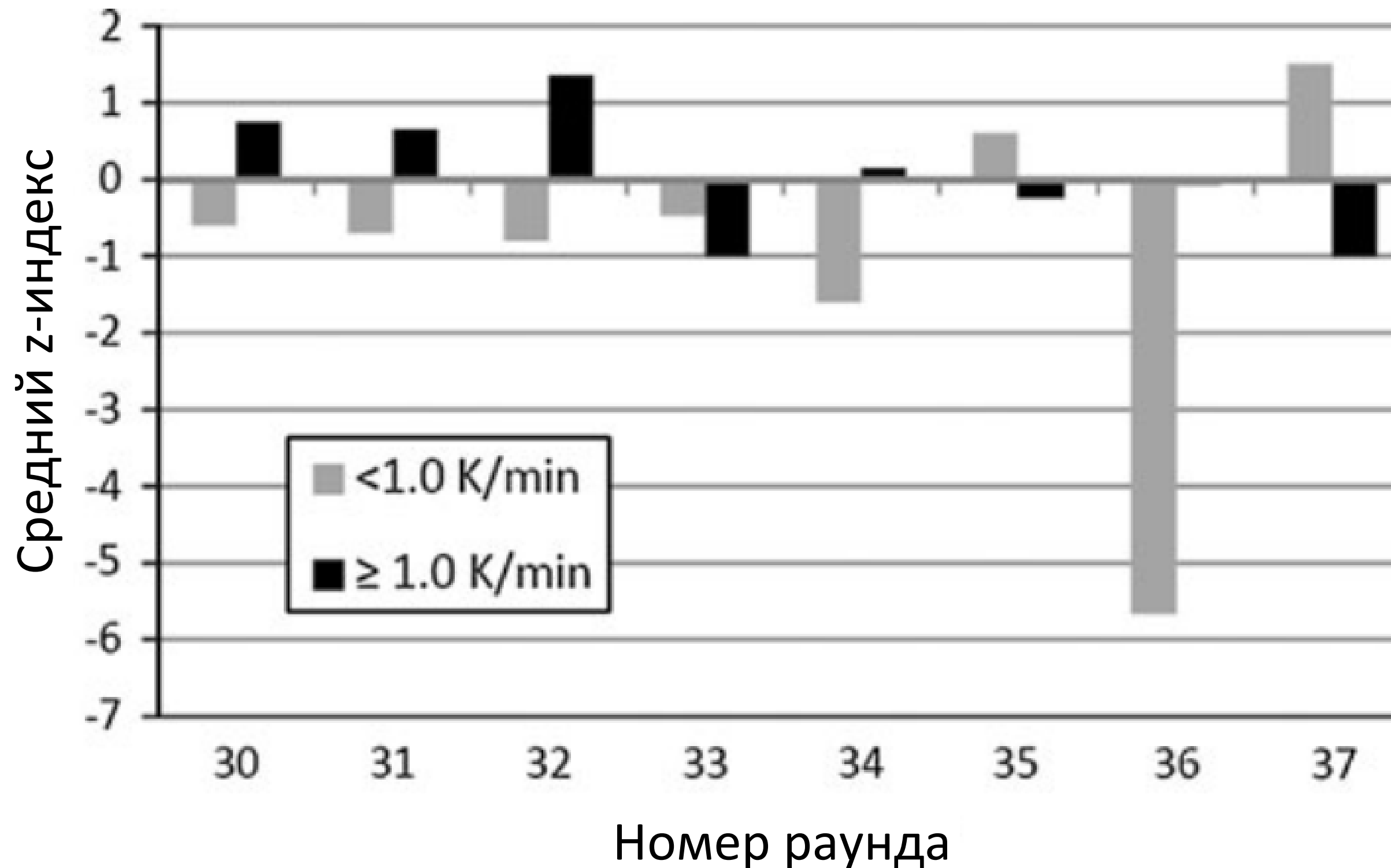
Скорость нагрева 1°C/мин



СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СО

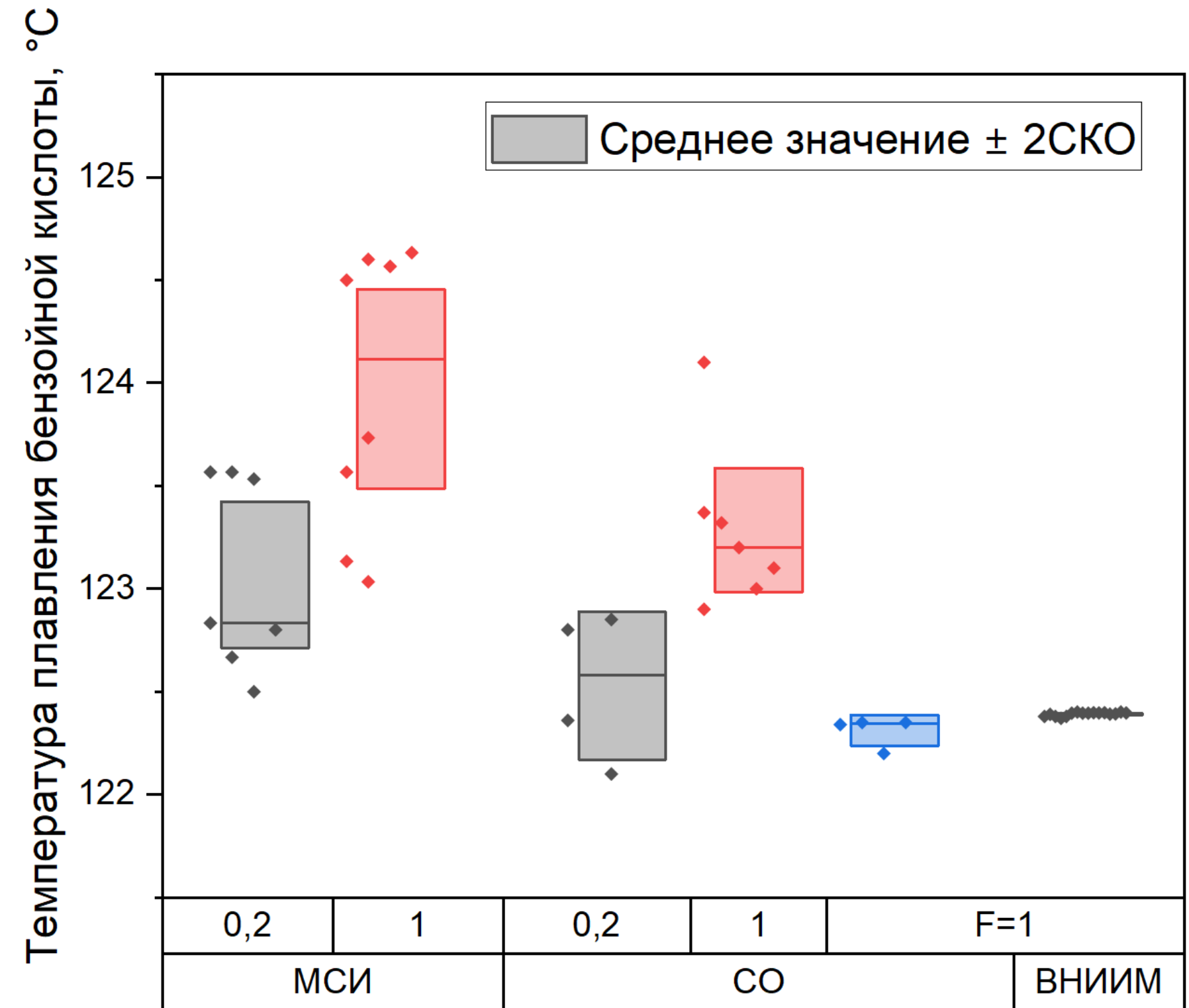
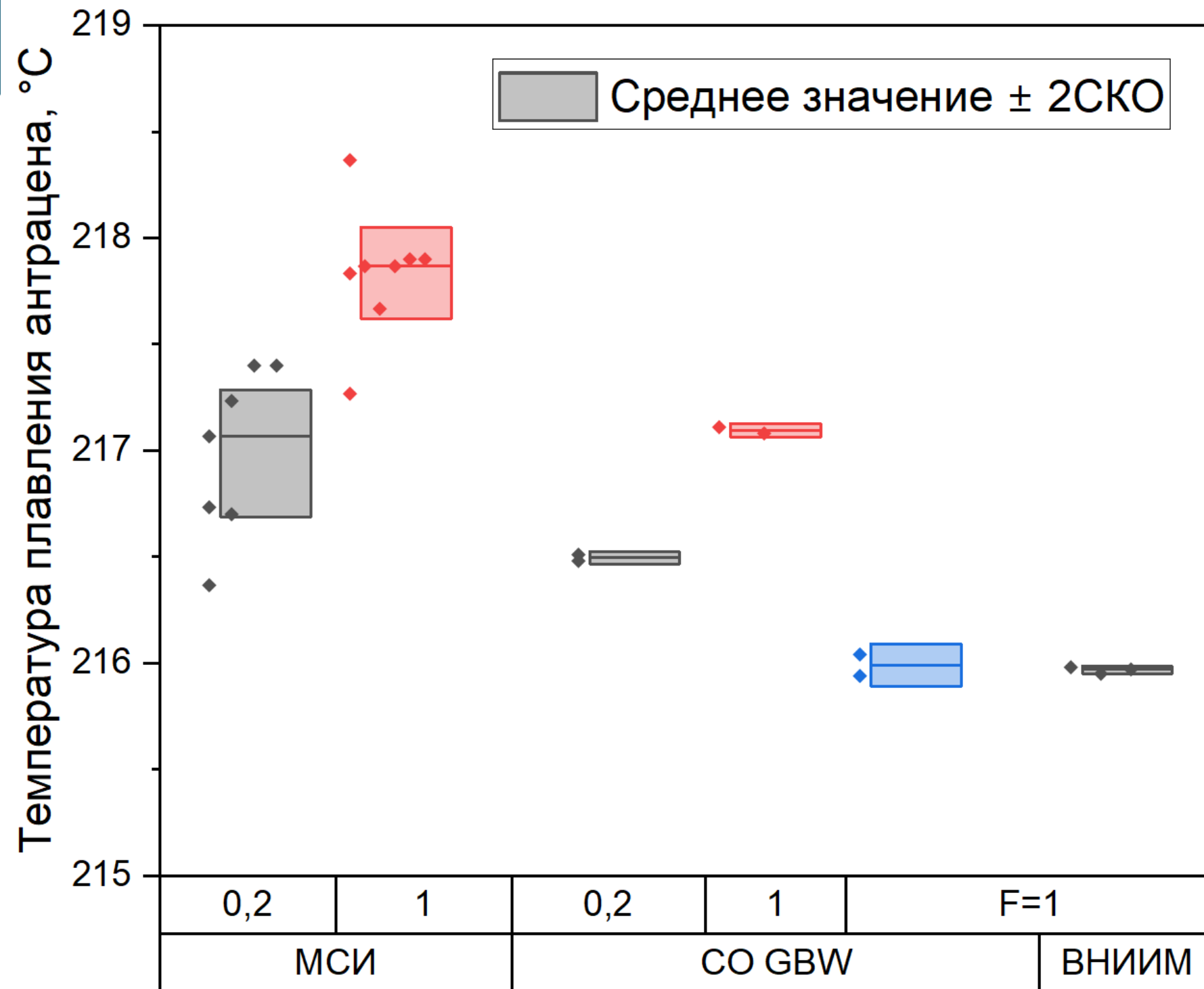


АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ МСИ PHARMASSURE [1]

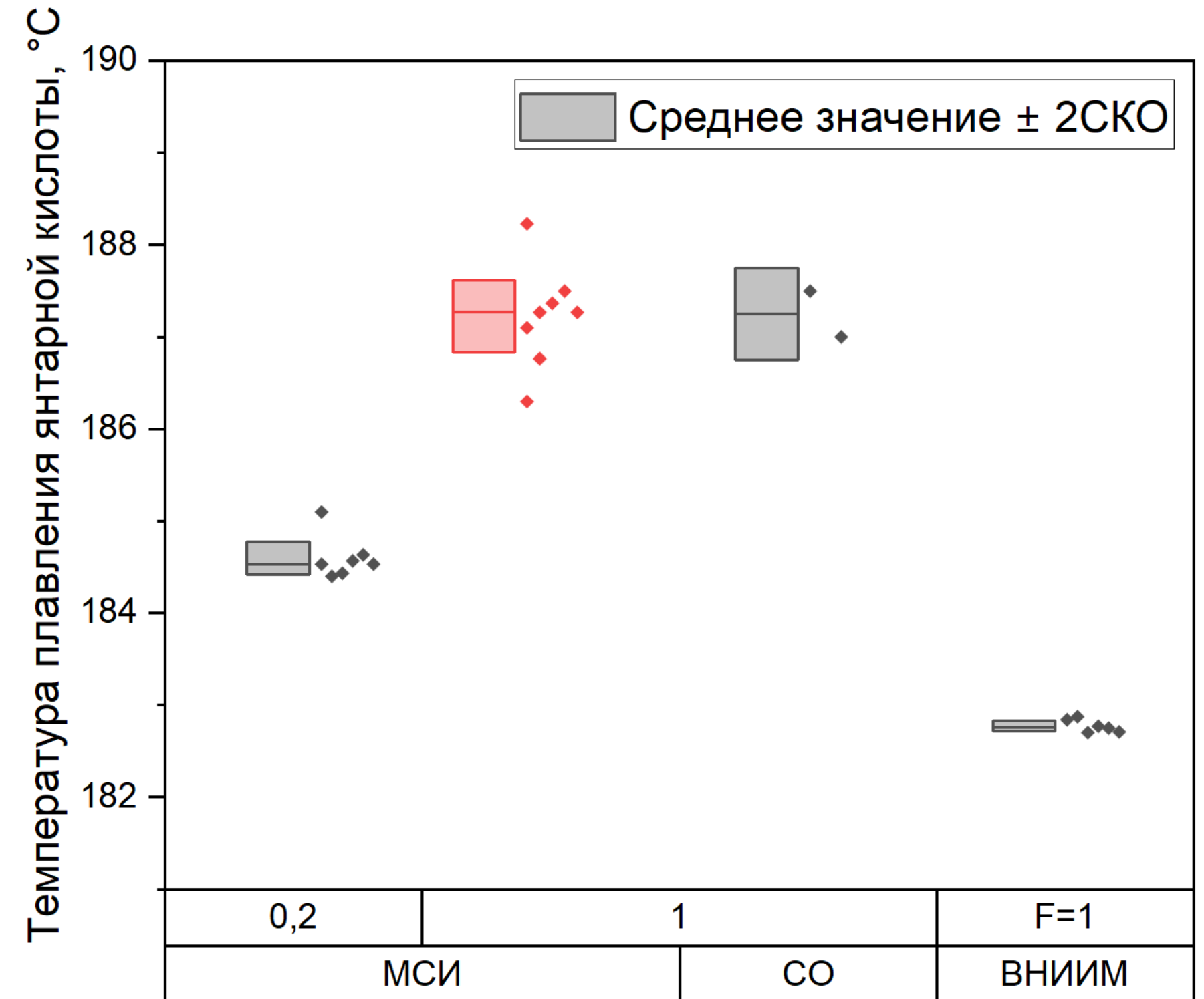
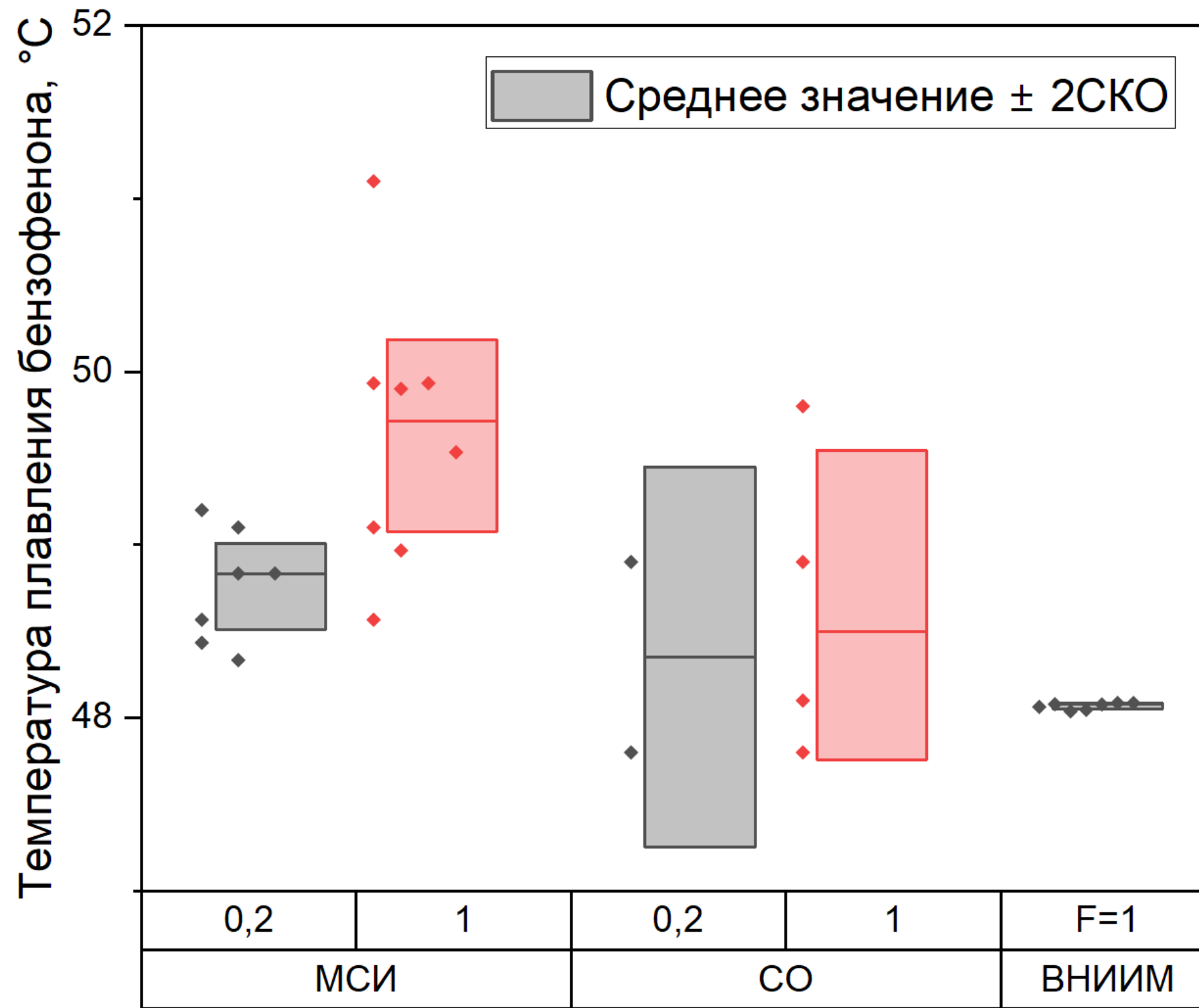


[1] M. Whetton, Acced Qual Assur, 17 (2012) 413-417

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ МСИ ВНИИМ

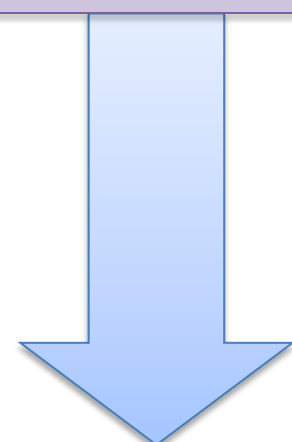


АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ МСИ ВНИИМ

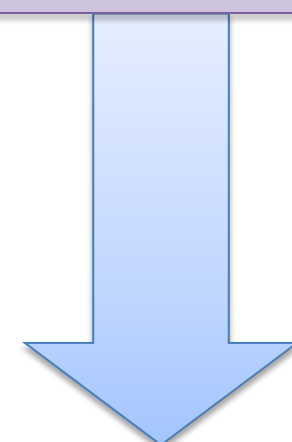


ЗАДАЧИ

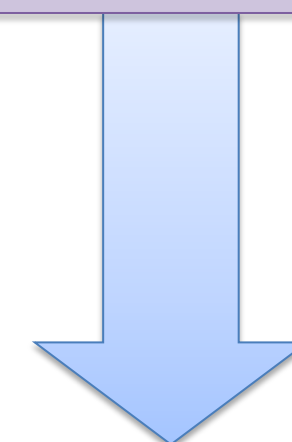
Разработка нового метрологического обеспечения в области измерений температуры плавления



Разработка и утверждение **рабочего эталона температуры**, предназначенного для передачи единицы мерам температуры плавления



Исследование материалов для разработки мер (**стандартных образцов**) температуры плавления



Анализ подходов для разработки **методик поверки и калибровки** анализаторов температуры плавления

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

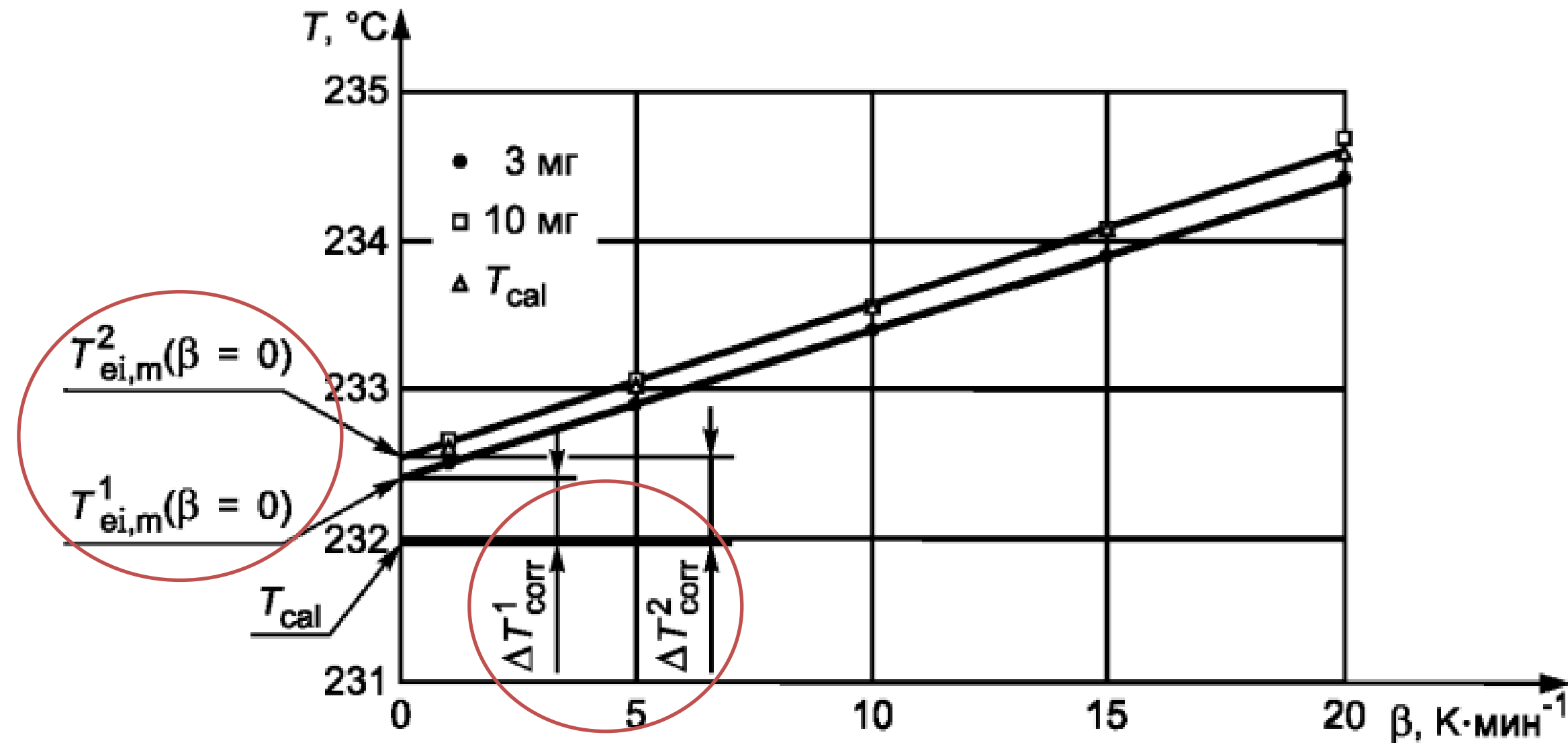
Разработка и утверждение рабочего эталона температуры

Входная (влияющая) величина и единица	Значение или интервал	Тип оценки	Стандартная неопределенность	Коэффициент чувствительности	Вклад в суммарную стандартную неопределенность
Поправка, вызванная применяемым термометром, °C	-0,004 ÷ 0,014	B	0,009 ÷ 0,017	1	0,009 ÷ 0,017
Поправка, вызванная применяемым СИ сопротивления термометра, °C	0	B	0,002 ÷ 0,003	1	0,002 ÷ 0,003
Температура плавления, °C	48,001 ÷ 182,619	A	0,007 ÷ 0,020	1	0,007 ÷ 0,020
Стандартная неопределенность (по типу A), °C					0,007 ÷ 0,020
Стандартная неопределенность (по типу B), °C					0,015 ÷ 0,020
Суммарная стандартная неопределенность, °C					0,017 ÷ 0,034
Расширенная неопределенность, °C					0,03 ÷ 0,07

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Анализ подходов для разработки методик поверки и калибровки

МО ДСК



T — температура; β — скорость нагрева; T_{cal} — истинная температура перехода эталонного материала (олова);
 $T^1_{ei,m}(\beta = 0) > T^2_{ei,m}(\beta = 0)$ — температура начала пика плавления экстраполированная к нулевой скорости нагрева для образцов массой 3 и 10 мг соответственно; ΔT^1_{corr} , ΔT^2_{corr} — температурная поправка для образцов массой 3 и 10 мг соответственно

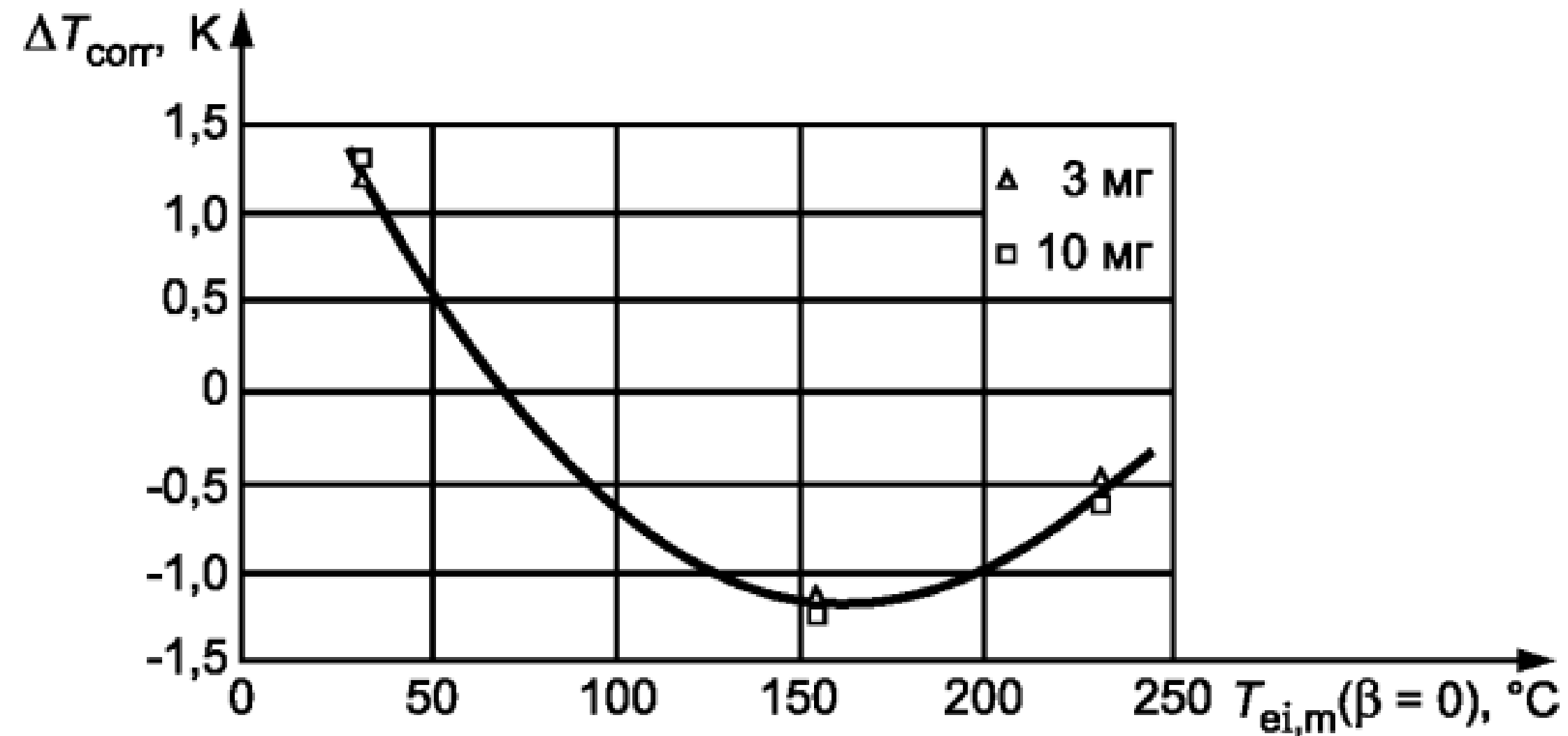
ГОСТ Р 55134 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы

IUPAC Technical Report STANDARDS, CALIBRATION, AND GUIDELINES IN MICROCALORIMETRY PART 2. CALIBRATION STANDARDS FOR DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY)

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Анализ подходов для разработки методик поверки и калибровки

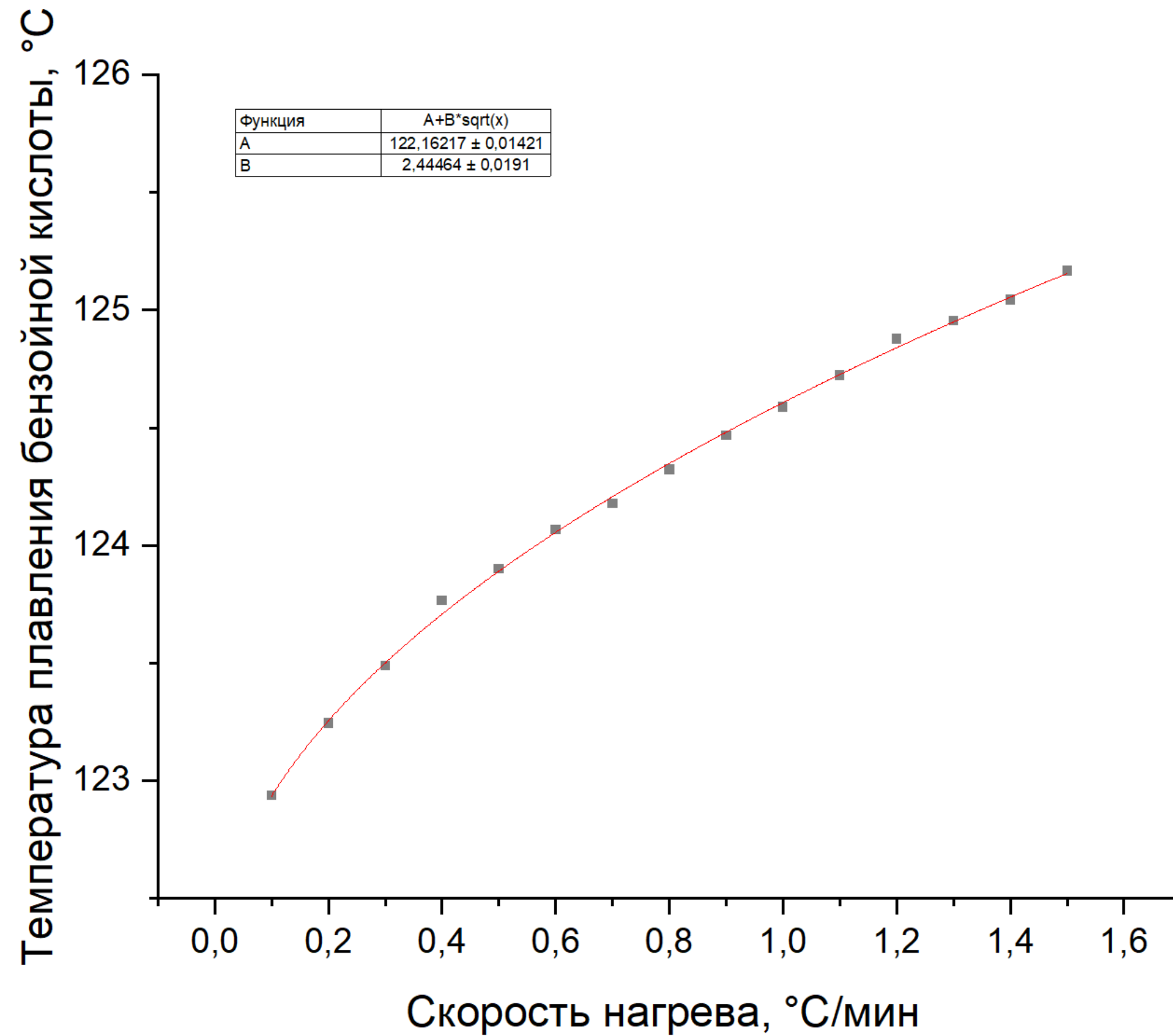
МО ДСК



ΔT_{corr} — температурная поправка; $T_{ei,m}(\beta = 0)$ — температура начала пика плавления эталонного материала, экстраполированная к нулевой скорости нагрева

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Анализ подходов для разработки методик поверки и калибровки



ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Анализ подходов для разработки методик поверки и калибровки

