



ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО

И МЕТАЛУРГИЈУ БОР

НАУЧНО ВЕЋЕ

Број: XXIV/2.4.

Од 26.12.2014. године

На основу Правилника о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научноистраживачких резултата истраживача, прилог 2 (Сл.гласник РС бр.38/2008), Научно веће је на XXIV-ој седници одржаној дана 26.12.2014. године донело:

ОДЛУКУ
о прихвату техничког решења

I

На основу покренутог поступка за валидацијом и верификацијом техничког решења под називом „*Нови материјал смеше ЦРМ (Бензоеве киселине) и SiO₂ ради испитивања контроле целог мерног опсега постојеће опреме – калориметра,*“ аутори: др Весна Крстић, др Бисерка Трумић, др Лидија Гомицеловић, др Миле Бугарин, др Александра Ивановић, Зорица Петровић, Стефан Ђорђијевски и мишљења рецензената и корисника о наведеном техничком решењу, Научно веће је донело Одлуку о прихвату наведеног техничког решења.

ПРЕДСЕДНИК НАУЧНОГ ВЕЋА
Др Миленко Љубојев, дипл.инж.руд.
Научни саветник



ТЕХНИЧКО РЕШЕЊЕ (M82)

NOVI MATERIJAL SMEŠE CRM (BENZOEVE KISELINE) I SiO₂ RADI ISPITIVANJA KONTROLE CELOG MERNOG OPSEGA KALORIMETRA

Podnositelj zahteva:
dr Vesna Krstić, dipl. fiz.-hem.



ТЕХНИЧКО РЕШЕЊЕ (M82)

NOVI MATERIJAL SMEŠE CRM (BENZOEVE KISELINE) I SiO₂ RADI ISPITIVANJA KONTROLE CELOG MERNOG OPSEGA KALORIMETRA

Autori: Vesna Krstić*, Biserka Trumić, Lidija Gomidželović, Mile Bugarin, Aleksandra Ivanović, Zorica Petrović, Stefan Đordjevski

UVOD

Od momenta kada je napravljena prva kalorimetarska bomba, a potom i prvi kalorimetar, kalorimetar je pretrpeo tehničko-tehnološke promene [1-4], tako da poslednje generacije raspolažu vrlo sofisticiranim računarskim programima za obradu podataka dobijenih pri sagorevanju uzorka.

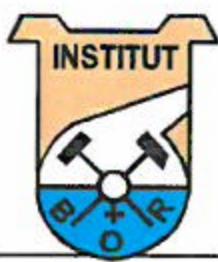
U okviru projekta pod naslovom „Razvoj tehnologije proizvodnje Pd katalizatora-hvatača za smanjenje gubitka platine u visoko temperaturnim procesima katalize”, evidencijski broj 34029, analizirane su mogućnosti kontrole mernog opsega kalorimetra kako bi se sa sigurnošću pratila tačnost dobijenih rezultata analiziranih uzoraka na čitavom mernom opsegu.

Za kontrolu kvaliteta merne metode, važnu ulogu imaju referentni materijali. Upotreba sertifikovanih referentnih materijala, CRM, je jedan od zahteva standarda ISO/IEC 17025:2007 [5], tačka 5.6.3.2. Referentni materijali imaju važnu ulogu u doslednom poštovanju standarda. Referentni materijal je materijal ili supstancija čije su vrednosti osobina (jedna ili više) dovoljno homogene i dobro ustanovljene da mogu da se koriste za etaloniranje aparata, procenu mernih metoda ili za pripisivanje vrednosti materijalima. Referentni materijali se mogu svrstati u dve grupe: sertifikovani (overeni) referentni materijali (CRM) i laboratorijski referentni materijali (RM). Sertifikovani referentni materijal je referentni materijal, praćen uverenjem, čije su jedna ili više vrednosti osobina overene postupkom kojim se uspostavlja sledivost sa tačnim ostvarenjem jedinice u kojoj se izražavaju vrednosti osobina i za koji je svaka overena vrednost praćena mernom nesigurnošću na naznačenom nivou poverenja.

Sertifikovani referentni materijali su komercijalno dostupni uz najčešće visoku cenu materijala i sertifikata, ali imaju važnu ulogu pri kalibraciji (etaloniranju) različitih tipova kalorimetara i kao takvi neophodni.

Kada je u pitanju korišćenje CRM u kalorimetriji, za bilo koju masu uzorka CRM daje konstantnu vrednost entalpije i na taj način je moguće kontrolisati samo jednu tačku na mernom opsegu kalorimetra, jednim CRM. Kombinovanjem CRM, benzoeve kiseline, sa lako dostupnim i daleko jeftinijim inertnim materijalom kao što je silicijum (IV)-oksid, SiO₂, moguće je kontrolisano menjati vrednosti toplota sagorevanja uzorka koji sadrže odgovarajuće masene udele benzoeve kiseline duž čitavog mernog opsega kalorimetra i kontrolisati svaku tačku na mernom opsegu kalorimetra, a što je cilj ovog tehničkog rešenja. Uz činjenicu da benzoeva kiselina, CRM, može da se primeni za određivanje različitih performansi kalorimetra koje se primenjuju u različite svrhe [6,7], nije poznato da je ovakva vrsta eksperimenata do sada izvedena i razmatrana. Tehničko rešenje je usklađeno sa zakonskom regulativom iz ove oblasti odnosno sa važećim PRAVILNIKOM O POSTUPKU I NAČINU VREDNOVANJA I KVANTITATIVNOM ISKAZIVANJU NAUČNO ISTRAŽIVAČKIH REZULTATA ISTRAŽIVAČA (Sl. Glasnik SR br. 38/2008).

Predloženo tehničko rešenje je obrađeno na 7 strana, uključujući i naslovnu stranu, sa sledećim sadržajem: 1 Oblast primene tehničkog rešenja,



2 Detaljan opis tehničkog rešenja,

2.1 Eksperimentalni deo,

2.2 Rezultati i diskusija,

2.3 Ekonomski opravdanost,

3 Zaključak,

4 Literatura.

1 Oblast primene tehničkog rešenja

Predloženi novi eksperimentalni model je iz oblasti fizičke hemije, tačnije termodinamike, a konkretno se koristi u analitičkom radu sa kalorimetrom. Eksperimentalni model može prvenstveno da dovede do rešenja kontrole celog mernog opsega kalorimetra, što je i cilj ovog tehničkog rešenja. Pored ovog rešenja problema, isti eksperiment može da posluži za rešavanje čitavog niza parametara kojima se karakteriše rad kalorimetra, kao što su: kriterijum detekcije, limit detekcije, limit kvantifikacije, merna nesigurnost aparata, opseg aparata, preciznost i tačnost [5].

Model aparata na kome su izvedena eksperimentalna ispitivanja, kalorimetar C5000, proizvođača IKA WERKE, koristi se za određivanje ukupnih kaloričnih vrednosti čvrstih i tečnih supstanci, što omogućava njegovu multifunkcionalnu primenu.

Eksperiment je prvi put urađen 2009-2010. god. i od tada se koristi u laboratoriji za tehničku analizu ugljeva Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor u Boru. Deo eksperimentalnih podataka je objavljeno u časopisu „Hemija industrija“ 2010. godine.

2 Detaljan opis tehničkog rešenja

2.1 Eksperimentalni deo

Model kalorimetar C5000, proizvodnje IKA Werke iz 2008. godine sa fabričkim br.: 01.666060, korišćen je u uslovima pri konstantnoj zapremini po metodi kalorimetarske bombe adiabatskog tipa. Opremljen je softverskim programom IKA® C5000 Control, Version 2.21 i kalorimetarskom bombom C5010 sledećih karakteristika: Ps=230bar, PT=330bar, TS=50°C i V=0.260L. Za izvođenje eksperimenta korišćen je CRM benzoeva kiselina u prahu, proizvodnje AlliedSignal Riedel-de Haen, Ref.: 33045, ca. (26461±40)Jg⁻¹ (ELINCS-Nr.: 200-618-2) kao i smeša navedene benzoeve kiseline i silicijum-dioksid, SiO₂, pro analysis, proizvodnje Hemos, veličine zrna od 0,2 do 0,5 mm (deklaracija Nr.: 202K4).

Nekoliko uzoraka se sastojalo od 100% benzoeve kiseline. Ovi uzorci su označeni 1,00BK, 1,25BK, 1,50BK, gde 1,00, 1,25 i 1,50 predstavljaju teorijsku vrednost masa uzorka benzoeve kiseline u gramima. Uzorak od 100% silicijum-dioksida označen je 1,00SiO₂, a 1,00 predstavlja vrednost mase uzorka od 1g SiO₂. Obzirom da je toplota sagorevanja SiO₂ jednaka nuli i obzirom da se ponaša kao inertni materijal kada je u pitanju njegova toplota sagorevanja, izabran je da bude dodatak benzoevoj kiselini. Ostali uzorci su formirani kao smeša benzoeve kiseline i SiO₂ u određenim masenim proporcijama koje su teorijski sadržale 80; 60; 40; 20; 10 i 5 mas.% benzoeve kiseline i 20; 40; 60; 80; 90 i 95 mas.% SiO₂, redom i nazvani su 0,80-0,05BK/SiO₂.

SiO₂ prethodno usitnjen u avanu do granulometrijskog sastava kao i benzoeva kiselina, dodat je svakoj probi tako što je direktno izmeren u posudicu za spaljivanje u odgovarajućim proporcijama u odnosu na benzoevu kiselinsku [8]. Mase uzoraka su merene na elektronskoj vagi, tip „Sartorius BP 61S“ sa tačnošću na četvrtoj decimali.



2.2 Rezultati i diskusija

U tabeli 1 su dati eksperimentalni rezultati toplota sagorevanja gornje kalorijske vrednosti (GCV) uzoraka [9] određenih na kalorimetru model C5000, merenih u duplikatu (Z_1 , Z_2), a koji se satoje ili od čiste benzoeve kiseline ili od smeše masenog udela benzoeve kiseline (X_1 , X_2) i masenog udela SiO_2 (Y_1 , Y_2) izraženih u gramima sa četiri decimala. Poznato je da je toplota sagorevanja SiO_2 jednaka nuli što je eksperimentalno potvrđeno dobijenim rezultatima toplotne sagorevanja uzorka 1,00 SiO_2 , Tabela 1. To znači da sva toplotna vrednost mešovitih uzoraka, BK/ SiO_2 , potiče samo od masenog udela benzoeve kiseline u uzorku.

Tabela 1 Maseni udeo benzoeve kiseline ($X(\text{g})$) i maseni udeo SiO_2 ($Y(\text{g})$) u mešovitim i čistim uzorcima sa dobijenim toplotnim vrednostima sagorevanja svakog uzorka, GCV (Jg^{-1})

Uzoreci	BA/ SiO_2 m (g)				GCV(Jg^{-1})		Statističke vrednosti
	X_1	Y_1	X_2	Y_2	Z_1^*	Z_2^{**}	
1,00 SiO_2	-	1,0000	-	1,0000	0	0	
0,04BA/ SiO_2	0,0437	0,9563	0,0470	0,9530	0	0	
0,05BA/ SiO_2	0,0509	0,9491	0,0542	0,4580	1242	1255	$y = 26641x - 93,019$
0,10BA/ SiO_2	0,1190	0,8810	0,1142	0,8858	2935	2747	$R^2=0,9999$
0,20BA/ SiO_2	0,1974	0,8026	0,2036	0,7964	5232	5379	
0,40BA/ SiO_2	0,4096	0,5904	0,4093	0,5907	10919	10891	$b = 26642$
0,60BA/ SiO_2	0,6047	0,3953	0,6023	0,3977	16149	16048	$a = -93,019$
0,80BA/ SiO_2	0,8068	0,1932	0,7985	0,2015	21440	21241	$Sy/x = \pm 111,29 \text{ Jg}^{-1}$
1,00BA	0,9969	-	1,0131	-	26562	27004	$S_{95\%} = \pm 43,03 \text{ Jg}^{-1}$
1,25BA	1,2121	-	1,2740	-	32245	33632	
1,35BA	1,3168	-	1,4091	-	34797	37488	
1,50BA	1,4831	-	1,5029	-	39374	39958	

Z_1^* je GCV uzorka (X_1+Y_1) a Z_2^{**} je GCV uzorka (X_2+Y_2)

U početku je posmatran samo deo mernog opsega za vrednosti toplotne sagorevanja benzoeve kiseline manje od sertifikovane vrednosti, obzirom da je bila iskorišćena ideja mešovitih uzoraka, BK/ SiO_2 [8]. Kako to nije važilo za vrednosti toplotne sagorevanja benzoeve kiseline veće od sertifikovane, trebalo je potražiti nove mogućnosti tehničkog rešenja problema koje bi dovele do kontrole mernog opsega kalorimetra iznad toplotne sagorevanja benzoeve kiseline od 26461 Jg^{-1} .

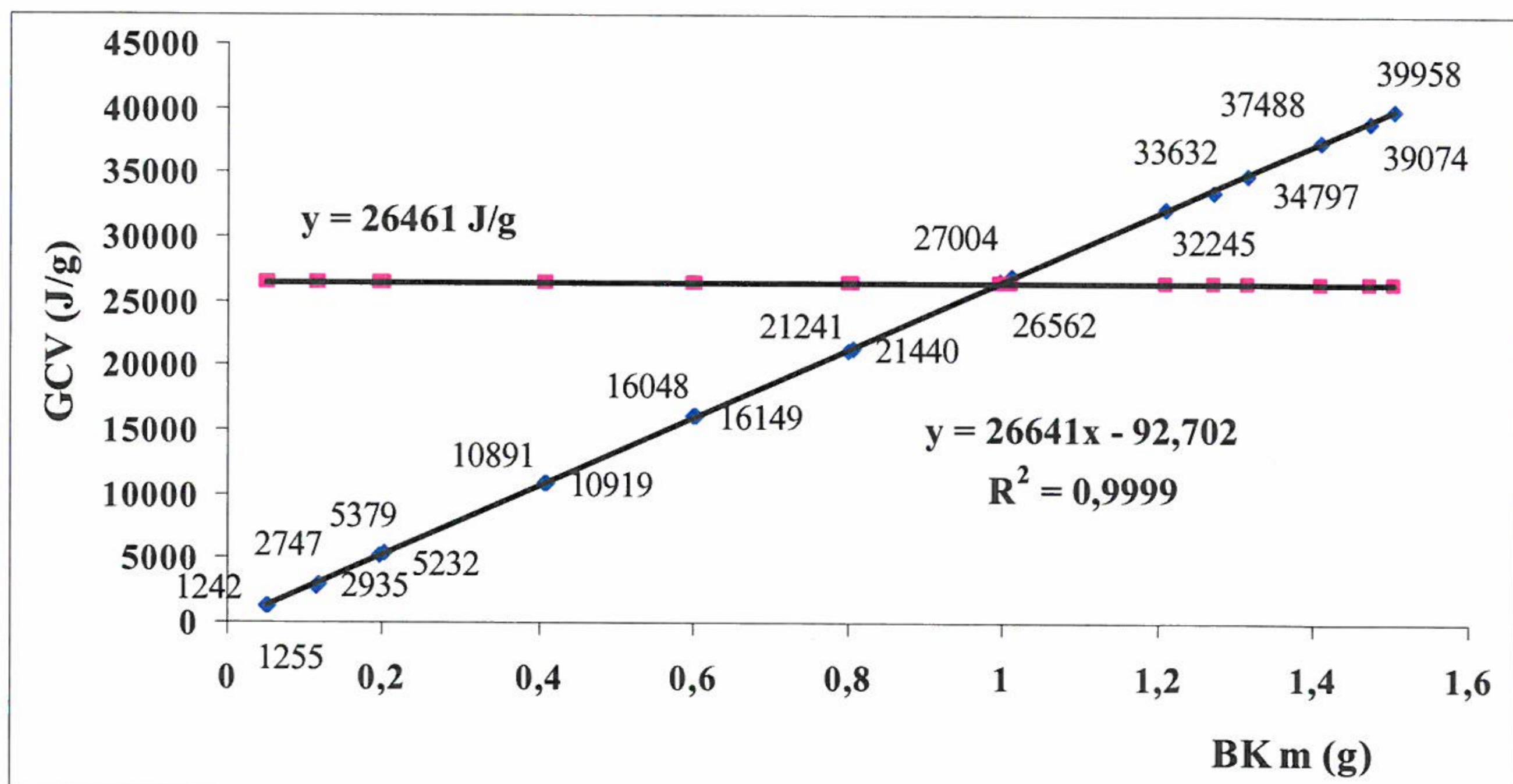
Kada je reč o toploti sagorevanja sertifikovanih referentnih materijala, svaka masa uzorka CRM daje vrednost toplotne sagorevanja koja odgovara sertifikovanoj, zato što su softverski programi kalorimetra novijih datuma programirani tako da svaku masu uzorka preračunavaju na 1g. Da bi se dobile različite vrednosti od sertifikovane, za mase uzorka veće od 1g, teorijski je izračunato koju količinu benzoeve kiseline treba da sadrže svaki uzorak kako bi bio pokriven merni opseg kalorimetra iznad sertifikovane vrednosti i sve do gornje granice njegove mogućnosti merenja. Tako je izračunata masa uzorka benzoeve kiseline koja sme da se koristi pri radu sa apratom, kako bi se približili gornjoj granici kalorimetra koju daje proizvođač (za model C5000 IKA Werke je 40000 Jg^{-1}), a da se ne pređe limit mogućnosti aparata i da ne dođe do njegovog oštećenja. Izračunate teorijske vrednosti benzoeve kiseline se izmene, tabletiraju i prenesu u posudicu za spaljivanje, a u softverski program kalorimetra se uvek unosi podatak kao da je težina uzorka jednaka 1g. Jedino je na ovaj način, korišćenjem lažnog podatka vrednosti mase uzorka, moguće dobiti toplotu sagorevanja različitu od sertifikovane vrednosti benzoeve kiseline.

Drugim rečima, teorijsko očekivanje toplotne sagorevanja benzoeve kiseline od 26461 Jg^{-1} za bilo koju masu uzorka je konstantna vrednost duž celog mernog opsega kao što je i prikazano na slici 1.

Toplota sagorevanja od 40000Jg^{-1} bi trebala da se dobije ako se sagori uzorak koji sadrzi $1,5117\text{g}$ benzoeve kiseline, a u softverskom programskom sistemu kalorimetra je naznačeno kao da se radi o jednom gramu uzorka benzoeve kiseline.

Kombinacijom rezultata dobijenih toplota sagorevanja mešovitih uzoraka (sa vrednostima toplota sagorevanja ispod sertifikovane vrednosti benzoeve kiseline) i toplota sagorevanja čistih uzoraka benzoeve kiseline uz modifikovano (lažno) korišćenje softverskog programa (za vrednosti toplota sagorevanja iznad sertifikovane), moguće je pokriti svaku tačku na mernom opsegu kalorimetra i kontrolisati tačnost merenja aparata u svakoj tački.

Metodom najmanjeg kvadrata izračunata je regresiona jednačina koja povezuje maseni udio benzoeve kiseline u mešovitim uzorcima i dobijenih toplota sagorevanja uzorka čija je toplota sagorevanja merljiva veličina. Razlika između dobijenih pojedinačnih toplotnih vrednosti uzoraka i tačnih vrednosti izračunatih iz regresione jednačine svih uzoraka koji formiraju krivu, slika 1, poslužila je za izračunavanje standardne devijacije cele serije uzoraka koja iznosi $\pm 111,29\text{Jg}^{-1}$ sa nivoom poverenja od 68,26%. Standardna devijacija sa datim nivoom poverenja od 95,46% (za $n=19$, $t=1,729$) iznosi $\pm 43,03\text{Jg}^{-1}$. Samim tim standardna devijacija od $\pm 43,03\text{Jg}^{-1}$ važi za ceo opseg merenja toplote sagorevanja ispitanih uzoraka, a istovremeno entalpija svakog uzorka služi kao kontrola mernog opsega kalorimetra u dатој tački uzorka. Ispitani uzorci mereni u duplikatu obezbeđuju ponovljivost rezultata za svako merenje. Ostali statistički podaci eksperimenta su dati u Tabeli 1. Iz oblika regresione jednačine i vrednosti koeficijenta determinacije, $R^2=0,9999$, potvrđuje se da je zavisnost krive masa uzorka u funkciji toplote sagorevanja, linearna, a koja se vidi iz Slike 1.



Slika 1 Zavisnost toplote sagorevanja benzoeve kiseline u mešovitim uzorcima, BK/SiO_2 , i masenog udela benzoeve kiselina u istim, čije su toplote sagorevanja ispod sertifikovane vrednosti benzoeve kiseline ($y = 26461\text{J/g}$). Kriva se nastavlja zavisnošću toplote sagorevanja od uzoraka različitih masa čiste benzoeve kiseline koji odgovaraju vrednostima toplote sagorevanja iznad sertifikovane ($y = 26461\text{J/g}$).

Nesigurnost rezultata merenja karakteriše interval vrednosti za koji se tvrdi da se unutar njega nalazi tačna vrednost, sa specificiranim nivoom poverenja. Rezultat procene merne nesigurnosti treba da bude najbolja aproksimacija opsega tačne vrednosti. S obzirom da je merna nesigurnost



CRM koju daje proizvođač AlliedSignal Riedel-de Haën jednaka $\pm 40\text{Jg}^{-1}$, dobijeni rezultat merne nesigurnosti za celu krivu od $\pm 43,03\text{Jg}^{-1}$ na osnovu eksperimentalnih podataka, Tabela 1, je istog reda veličine i kao takav prihvatljiv. Dobijena kriva (b), Slika 1, pored korišćenja za određivanje kontrole rada kalorimetra C5000 u celom području mernog opsega, korišćena je takođe i za određivanje limita detekcije i granice kvantifikacije kao najniže vrednosti toplote sagorevanja koju kalorimetar može da meri sa određenom preciznošću.

Sa uzorkom 0,05BK/SiO₂, postignuta je najniža tačka u kojoj je toplota sagorevanja još uvek merljiva veličina, Tabela 1. U istoj tabeli, vidi se da toplotu sagorevanja uzorka 0,04BK/SiO₂, kalorimetar nije registrovao iako je uzorak sagoreo, dok uzorak 1.00SiO₂ nije sagoreo, čime se potvrđuje da je njegova toplota sagorevanja jednaka nuli. Zbog toga ovi uzorci nisu uzeti u statističku obradu podataka, ali su uzeti kao granica mogućnosti registrovanja toplotne moći kalorimetra, model C5000 Ika Werke.

2.3 Ekonomска opravdanost

Kontrola mernog opsega kalorimetra se obično vrši korišćenjem nekoliko različitih CRM, izabranih tako da njihove toplote sagorevanja odgovaraju različitim intervalima merenja aparata. Obzirom da su CRM skupe hemikalije, korisnici kalorimetra najčešće biraju sertifikovane referentne materijale koji najviše odgovaraju onom rangu opsega aparata koji se najviše ili najčešće koriste prilikom ispitivanja uzorka. Na ovaj način je nezamisliva provera čitavog mernog opsega kalorimetra, jer bi to bilo i suviše skupo. Zato se laboratorije koje koriste kalorimetar obično opredeljuju za kupovinu 2 do 3 CRM i u skladu sa mogućnostima i izabranih entalpija CRM, vrši proveru mernog opsega kalorimetra u 2 ili 3 definisane tačke na mernom opsegu.

Međutim eksperiment koji je prikazan u ovom tehničkom rešenju daje mogućnost rešenja tehničkog i finansiskog problema kontrole mernog opsega kalorimetra u svakoj tačci uz korišćenje jednog CRM, benzoeve kiseline, čime se obezbeđuje maksimalna ušteda. Benzoeva kiselina se obično koristi za periodičnu kalibraciju kalorimetra i nju obično poseduje svaka laboratorijska koja koristi kalorimetar u svom radu za odrđivanje toplotnog kapaciteta kalorimetra (vodene vrednosti kalorimetra), koji za model C5000 iznosi oko 10700 J/K. Tako da je cena korišćenja CRM za kontrolu tačnosti merenja celog mernog opsega kalorimetra, kako je prikazano u ovom tehničkom rešenju, svedena na minimalnu vrednost.

3 Zaključak

Na osnovu opisanog eksperimenta i objašnjениh rezultata može se konstatovati da je novi postupak kontrole celog mernog opsega kalorimetra korišćenjem smeše benzoeve kiseline i SiO₂, kao i čiste benzoeve kiseline uz modifikovano korišćenje softverskog programa kalorimetra, doveo do novog tehničkog rešenja.

Benzoeva kiselina korišćena u eksperimentu kao CRM ima određenu toplotu sagorevanja od $(26461 \pm 40)\text{Jg}^{-1}$. Dodatkom inertnog materijala, SiO₂, benzoevoj kiselini, dobijeni su uzorci sa odgovarajućim konstantnim toplotama sagorevanja. Limit kvantifikacije, kao i sama provera celog mernog opsega kalorimetra su određeni formiranjem krive korišćenjem serije mešovitih uzorka BK/SiO₂ (definisanih odnosima masenih udela) i brojem uzorka čiste benzoeve kiseline različitih težina ali uvek sa zadatom vrednošću od 1g sa kojom softverski program kalorimetra, modela C5000 funkcioniše.

Eksperimentalno je dobijena gotovo idealna linearna zavisnost za ceo merni opseg kalorimetra što ukazuje na to da kalorimetar radi sa zadovoljavajućom preciznošću i tačnošću u celom radnom opsegu. Upotreba smeše CRM, benzoeve kiseline, i silicijum-dioksida, SiO₂, kao i primenjen metod manipulacije softverskim programom kalorimetra u radu sa uzorcima koji sadrže čistu benzoevu



kiselinu (težih od 1g), može da zameni potrebu korišćenja više različitih CRM sa određenim toplotama sagorevanja koje bi pokrivale određene tačke mernog opsega u zavisnosti od toplota sagorevanja datog CRM. Međutim, na taj način nije moguće da se kontroliše svaka tačka mernog opsega kalorimetra, kao što je to utvrđeno ovim eksperimentom koji je primenljiv za svaki laboratorijski rad sa kalorimetrom. Ova metoda kontrole celog mernog opsega kalorimetra se primenjuje u Institutu za rудarstvo i metalurgiju u Boru u laboratoriji za tehničku analizu ugljeva u poslednjih 4 godine i pokazala se adekvatnom, efikasnom i ekonomski opravdanom. Jednostavnost i ekonomičnost eksperimenta omogućuje njegovu primenljivost i na ostale tipove kalorimetra.

LITERATURA

- [1] Laider, Keith, J. (1993). The World of Physical Chemistry. Oxford University Press. ISBN 0-19-855919-4.
- [2] C. Taylor, Differential scanning calorimetry and fibre analysis, Trends Anal. Chem. 2 (1983) 88-92.
- [3] Y. Yun, E. M. Suuberg, New applications of differential scanning calorimetry and solvent swelling for studies of coal structure: Prepyrolysis structural relaxation, Fuel 72 (1993) 1245-1254.
- [4] L. Temdrara, A. Khelifi, A. Addoun, N. Spahis, Study of the adsorption properties of lignocellulosic material activated chemically by gas adsorption and immersion calorimetry, Desalination 223 (2008) 274-282.
- [5] International Standards Organization, ISO/IEC 17025:2005. General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories.
- [6] M. A.V. Ribeiro da Silva, G. Pilcher, L.M.N.B.F. Santos, L. M. S. S. Lima, Calibration and test of an aneroid mini-bomb combustion calorimeter, J.Chem. Thermodyn. 39 (2007) 689–697.
- [7] N.A.Vlachos, C.Michail, D.Sotiropoulou, J. Food Compos. Anal. 15 (2002) 749-757.
- [8] V. Krstić, B. Blagojević, L. Gomidželović, E. Požega, J. Petrović, B. Trumić, Chem. Ind. 8,65 (1) 1-101 (2011) 93-97.
- [9] International Standards Organization, ISO/R 1928:1971, Determination of gross calorific value by the calorimeric bomb method and calculation of net calorific value, ISO, Geneva, Switzerland, 1971.



ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО

И МЕТАЛУРГИЈУ БОР

НАУЧНО ВЕЋЕ

Број: XXIII/6.4.

Од 02.12.2014. године

На основу Правилника о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научноистраживачких резултата истраживача, прилог 2 (Сл.гласник РС бр.38/2008), Научно веће је на XXIII-ој седници одржаној дана 02.12.2014. године донело:

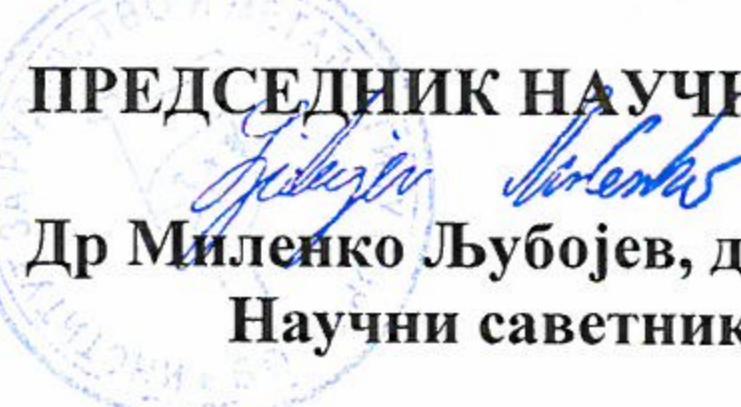
ОДЛУКУ
*о покретању поступка за валидацијом и верификацијом
техничког решења и именовању рецензената*

I

На захтев др Весне Крстић, научног сарадника Института за рударство и металургију у Бору, Научно веће је покренуло поступак за валидацијом и верификацијом техничког решења под називом „*Нови материјал смеше ЦРМ (Бензоеве киселине) и SiO₂ ради испитивања контроле целог мерног опсега постојеће опреме – калориметра,*“ и донело Одлуку о именовању следећих рецензената за давање мишљења о наведеном техничком решењу:

1. др Олга Цветковић, научни саветник, Институт за хемију, технологију и металургију, Универзитета у Београду
2. др Бошко Грбић, научни саветник, Институт за хемију, технологију и металургију, Универзитета у Београду

ПРЕДСЕДНИК НАУЧНОГ ВЕЋА


Др Миленко Љубојев, дипл.инж.руд.
Научни саветник

**Naučnom Veću Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor
Zeleni Bulevar 35, 19210 Bor**

Predmet: Recenzija tehničkog rešenja pod nazivom: „Novi materijal smeše CRM (benzoeve kiseline) i SiO₂ radi bitnog poboljšanja kontrole celog mernog opsega postojeće opreme – kalorimetra”

Odlukom Naučnog Veća IRM-a Bor, br.: XXIII/6.4. od 02.12.2014. god. imenovan sam za recezenta tehničkog rešenja pod nazivom: „Novi materijal smeše CRM (benzoeve kiseline) i SiO₂ radi bitnog poboljšanja kontrole celog mernog opsega postojeće opreme – kalorimetra”

Tehničko rešenje su autori: dr Vesne Krstić, dr Biserke Trumić, dr Lidije Gomidželović, dr Mleta Bugarina, dr Aleksandre Ivanović, MSc Zorice Petrović i Stefana Đordjevskog, realizovali u okviru projekta „Razvoj tehnologije proizvodnje Pd katalizarora-hvatača za smanjenje gubitka platine u visoko temperaturnim procesima katalize”, evidentiran brojem TR 34029, u periodu 2011 - 2014 godine.

Na osnovu dobijenog materijala koji je dostavio autor, iznosim svoje

M I Š L J E N J E

Tehničko rešenje je urađeno u skladu sa zahtevima definisanim **Pravilnikom o postupku i načinu vrednovanja i kvantitativnom iskazivanju naučno-istraživačkoh rezultata – Sl.Glasnik RS 38/2008.**

Tehničko rešenje ime dve celine: opšti deo i eksperimentalni deo.

Opšti deo tehničkog rešenja sadrži podatke o uistanovi i autorima, nazi i evidencijski broj projekta, naziv tehničkog rešenja, godinu kada je rešenje rađeno i koga primenjuje, za koga je rešenje rađeno, oblast na koju se tehničko rešenje odnosi, od kog tela su rezultati verifikovani, kao i prikaz problema tehničkog rešenja i stanje rešenosti problema kontrole mernog opsega kalorimetra.

Detaljni opis tehničkog rešenja sadrži sledeće celine: uvodni deo, oblast primene tehničkog rešenja, detaljan opis tehničkog rešenja, zaključak i literatura koje obrađuju rešenost problema celog mernog opsega kalorimetra korišćenjem novog materijala (smeše benzoeve kiseline i SiO₂) sa novim i odgovarajućim vrednostima topotne moći novih materijala kojim je kontrolisan ceo merni opseg kalorimetra.

Navedena poglavља sadrže dovoljno informacija i daju jasnu sliku o primenjivosti predloženog tehničkog rešenja, u skladu sa navedenim pravilnikom.

Zaključak:

Tekstualna dokumentacija tehničkog rešenja pripremljena je u skladu sa važećim Pravilnikom o postupku i načinu vrednosti i kvantitativnom iskazivanju rezultata, donetom od strane Nacionalnog saveta za nacionalni i tehnološki ratvoj (Sl. Glasnik RS 38/2008). Date su potrebne informacije o oblasti na koju se tehničko rešenje odnosi i koji se problem njegovom primenom rešava, sa osvrtom na stanje rešenosti problema u svetu. Rezultati kojima je verifikovano tehničko rešenje potvrđuju primenljivost predložene metode kontrole celog mernog opsega kalorimetra korišćenjem novog materijala, smeše CRM i SiO₂. Novi materijal je sačinjen od smeša benzoeve kiseline i SiO₂ u određenim masenim proporcijama koje su teorijski kontrolisani. Svaki uzorak ima određenu topotnu vrednost i čime je definisan kao novi materijal koji zamenjuje jedan CRM uglja. CRM, benzoeva kiselina, korišćena sama za sebe, ima kaloričnu vrednost od $(26461 \pm 40) \text{ J g}^{-1}$, a novi materijali imaju kaloričnu vrednost u rasponu od 1200 do 40000 J g^{-1} . Kontrola mernog opsega kalorimetra se obično vrši korišćenjem nekoliko različitih CRM, izabranih tako da njihove topote sagorevanja odgovaraju različitim intervalima merenja aparata. Obzirom da su CRM skupe hemikalije, korisnici kalorimetra najčešće biraju 2 do 3 sertifikovana referentna materijala koji najviše odgovaraju onom opsegu aparata koji se najviše ili najčešće koriste prilikom ispitivanja uzorka.

Međutim eksperiment koji je prikazan u ovom tehničkom rešenju daje mogućnost rešenja tehničkog i finansiskog problema kontrole mernog opsega kalorimetra u svakoj tačci uz korišćenje jednog CRM, benzoeve kiseliene, čime se obezbeđuje maksimalna ušteda. Benzoeva kiselina se obično koristi za periodičnu kalibraciju kalorimetra i nju obično poseduje svaka laboratorija koja koristi kalorimetar u svom radu. Tako da je cena korišćenja CRM i novoformiranih materijala za kontrolu tačnosti merenja celog mernog opsega kalorimetra, kako je prikazano u ovom tehničkom rešenju, svedena na minimalnu vrednost.

Imajući u vidu kvalitet predloženog tehničkog rešenja: „Novi materijal smeše CRM (benzoeve kiseline) i SiO₂ radi bitnog poboljšanja kontrole celog mernog opsega postojeće opreme – kalorimetra”, predlažem da se tehničko rešenje prihvati i svrsta u kategoriju M82 – novi materijal.

Recenzent:



Dr Olga Cvetković, naučni savetnik
NU IHTM Beograd

Naučnom Veću Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor

Predmet: Recenzija tehničkog rešenja: „Novi materijal smeše CRM (benzoeve kiseline) i SiO₂ radi kontrole celog mernog opsega postojeće opreme – kalorimetra”

Autori:

Dr Vesna Krstić, dipl.fiz.hem,
Dr Biserka Trumić, dipl.inž.metalurg.
Dr Lidiya Gomidželović, dipl.inž.metalurg.
Dr Mile Bugarin, dipl.inž.geol.
Dr Aleksandra Ivanović, dipl.inž.metalurg.
MSc Zorica Petrović, dipl.hem.
Stefan Đordjevski, dipl.hem.

Odlukom Naučnog Veća IRM-a Bor, br.: XXIII/6.4. od 02.12.2014. god. imenovan sam za recezenta tehničkog rešenja pod nazivom: „Novi materijal smeše CRM (benzoeve kiseline) i SiO₂ radi bitnog poboljšanja kontrole celog mernog opsega postojeće opreme – kalorimetra”

Ovo tehničko rešenje rađeno je u okviru projekta TR34029 „Razvoj tehnologije proizvodnje Pd katalizatora-hvatača za smanjenje gubitka platine u visoko temperaturnim procesima katalize”, evidencijski broj 34029, koji je formiran od strane Ministarstva za prosvetu i nauku Srbije (period 2011-2014/15).

Na osnovu dobijenog pismenog materijala koji je dostavio autor, iznosim sledeće

MIŠLJENJE

Prikaz tehničkog rešenja urađen je u skladu sa zahtevima definisanim Pravilnikom o postupku i načinu vrednovanja i kvantitativnom iskazivanju naučno-istraživačkog rezultata – Sl.Glasnik RS 38/2008.

Opšti deo tehničkog rešenja sadrži podatke o ustanovi i autorima rešenja, naziv i evidencijski broj projekta, naziv tehničkog rešenja, oblast na koju se tehničko rešenje odnosi, za koga je rešenje rađeno, godinu kada je rešenje rađeno i koga primenjuje, od kog tela su rezultati verifikovani, kao i prikaz problema koji se ovim tehničkim rešenjem rešava i rešenost problema kontrole celog mernog opsega kalorimetra.

Detaljni opis tehničkog rešenja sadrži sledeće celine: uvodni deo, 1 Oblast primene tehničkog rešenja, 2 Detaljan opis tehničkog rešenja, 3 Zaključak i literaturu.

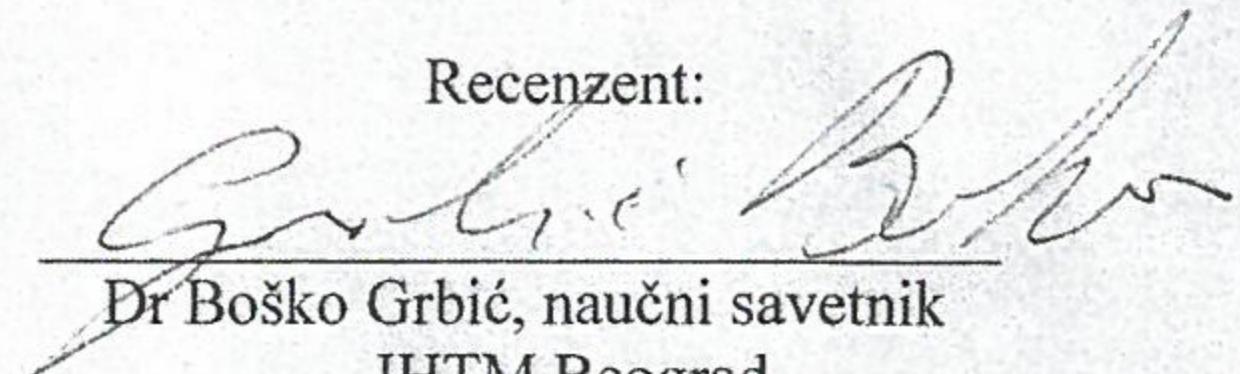
Navedena poglavila sadrže dovoljno informacija i daju jasnu sliku o primenjivosti predloženog tehničkog rešenja, u skladu sa unapred navedenim pravilnikom.

Zaključak:

Tekstualna dokumentacija tehničkog rešenja pripremljena je u skladu sa važećim Pravilnikom o postupku i načinu vrednosti i kvantitativnom iskazivanju rezultata, donetom od strane Nacionalnog saveta za nacionalni i tehnološki razvoj (Sl. Glasnik RS 38/2008). Date su potrebne informacije o oblasti na koju se tehničko rešenje odnosi i koji se problem njegovom primenom rešava, sa osvrtom na stanje rešenosti problema u svetu. Rezultati kojima je verifikovano tehničko rešenje potvrđuju primenljivost predložene metode kontrole celog mernog opsega kalorimetra korišćenjem novog materijala, smeše CRM i SiO₂. Uzorci su formirani kao smeša benzoeve kiseline i SiO₂ u određenim masenim proporcijama koje su teorijski sadržale 80; 60; 40; 20; 10 i 5 mas.%, benzoeve kiseline i 20; 40; 60; 80; 90 i 95 mas.% SiO₂, redom. Svaki uzorak ima određenu topotnu vrednost i ponaša se kao novi materijal koji zamenjuje jedan CRM uglja. Sa jednim CRM uglja je moguće odrediti samo jednu tačku mernog opsega koja odgovara dатoj kaloričnoj vrednosti uzorka. Više CRM uglja takođe nije dovoljno da pokriju ceo opseg rada kalorimetra. CRM, benzoeva kiselina, korišćena sama za sebe, ima kaloričnu vrednost od (26461±40)Jg⁻¹, i time omogućava kontrolu radnog opsega samo u jednoj tački.

Imajući u vidu kvalitet predloženog tehničkog rešenja: „Novi materijal smeše CRM (benzoeve kiseline) i SiO₂ radi bitnog poboljšanja kontrole celog mernog opsega postojeće opreme – kalorimetra”, predlažem da se tehničko rešenje prihvati i svrsta u kategoriju M82 – novi materijal.

Recenzent:



Dr Boško Grbić, naučni savetnik
IHTM Beograd

ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО И МЕТАЛУРГИЈУ БОР
Лабораторија за хемијска
испитивања-ХТК
Зелени булевар 35, п.ф.152
19210 Бор, Србија



MINING AND METALLURGY INSTITUTE BOR
Laboratory for chemical investigation

35 Zeleni bulevar, POB 152
19210 Bor, Serbia

Тел: +381 (0) 30-436-826 Факс: +381 (0) 30-435-175 * Е-mail: institut@irmbor.co.rs
Тел: +381 (0) 30-435-216, 454-136 * Факс: +381 (0) 30-435-216 * Е-mail: htk@irmbor.co.rs

ПИБ: 100627146 * МБ: 07130279 * Жиро рачун: 150 - 453 - 40

Predmet: Dokaz o prihvaćenom i применjenom tehničkom rešenju pod nazivom: „**NOVI MATERIJAL SMEŠE CRM (BENZOEVE KISELINE) I SiO₂ RADI KONTROLE CELOG MERNOG OPSEGA KALORIMETRA**”

Ovo tehničko rešenje rađeno je u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (period 2011-2014), sa evidencijonim brojem TR34029 i naslovom „Razvoj tehnologije proizvodnje Pd katalizatora-hvatača za smanjenje gubitka platine u visoko temperaturnim procesima katalize”.

Autori:

Dr Vesna Krstić, dipl.fiz.hem,
Dr Biserka Trumić, dipl.inž.metalurg.
Dr Lidija Gomidželović, dipl.inž.metalurg.
Dr Mile Bugarin, dipl.inž.geol.
Dr Aleksandra Ivanović, dipl.inž.metalurg.
MSc Zorica Petrović, dipl.hem.
Stefan Đordjevski, dipl.hem.

Rezultati kojima je verifikovano tehničko rešenje potvrđuju primenljivost predložene metode kontrole celog mernog opsega kalorimetra korišćenjem novog materijala. Novi materijal je sačinjen od smeša benzoeve kiseline i SiO₂ u određenim masenim proporcijama, a rezultat se ogleda u novim kaloričnim vrednostima novih materijala koje je moguće kontrolisati. Novi materijali se koriste za kontrolu celog mernog opsega kalorimetra.

Eksperiment koji je prikazan u ovom tehničkom rešenju daje mogućnost rešenja tehničkog i finansiskog problema kontrole celog mernog opsega kalorimetra uz korišćenje jednog CRM, benzoeve kiseliene, čime je obezbeđena maksimalna ušteda zamenom pojedinačnih CRM-a.

Tehničko rešenje je realizovano u laboratoriji za ugljeve Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru gde je razvijeno, prihvaćeno i gde se primenjuje. Takođe, deo rezultata ovog tehničkog rešenja su objavljena u naučnom časopisu „Hemija i industrija“.

U Boru, 31.12.14. god.

Direktor Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor
Mile Bugarin
Dr Mile Bugarin, naučni savetnik

Стр 1 од 1

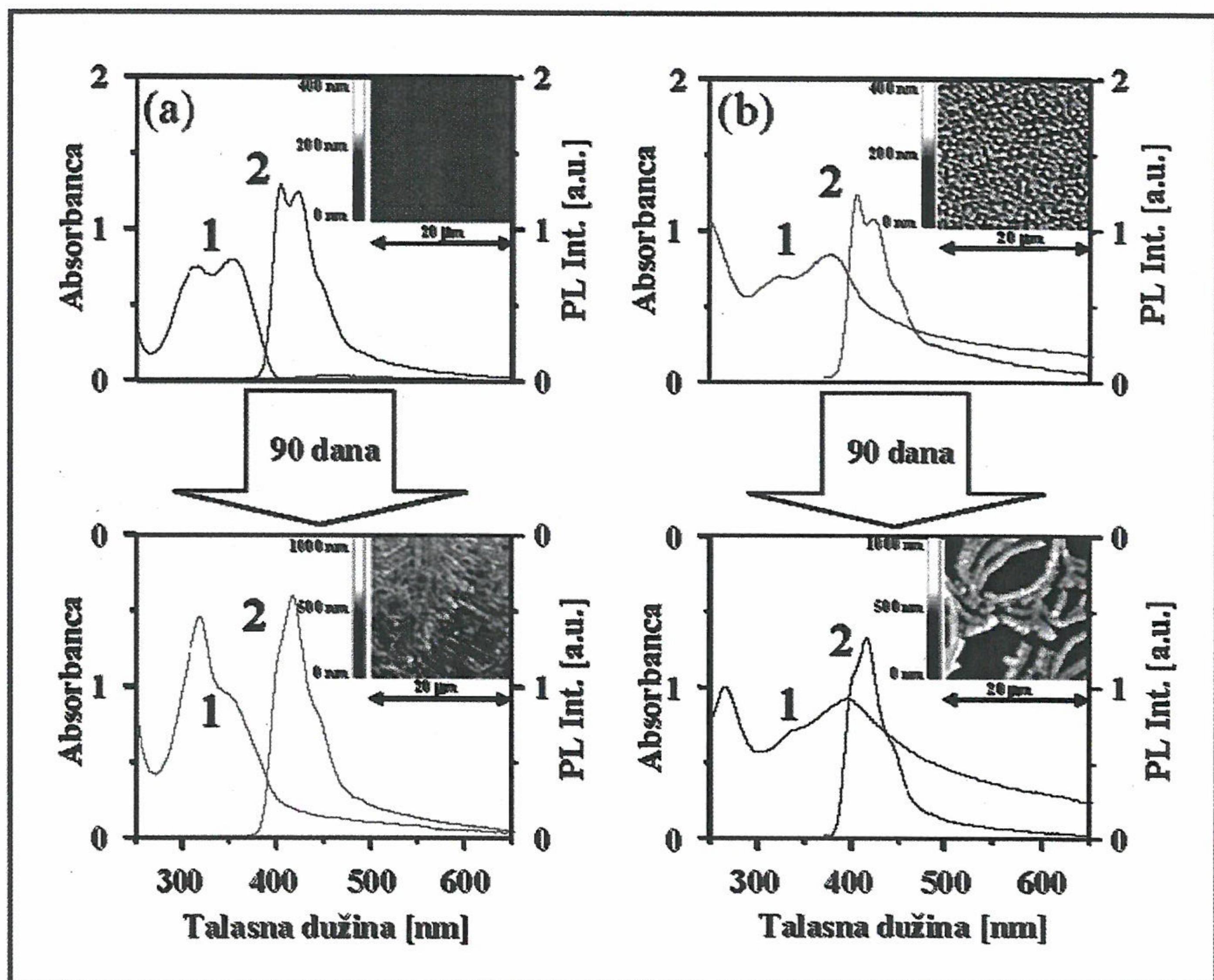
QF-957.104 Насловна страна-Извештај о испитивању Издање обр: 2
Матични документ QP-959.34, Прилог: 4

1

Hemijjska industrija

Vol. 65

Časopis Saveza hemijskih inženjera

Chemical Industry

VESNA R. KRSTIĆ
BRANKO D. BLAGOJEVIĆ
LIDIJA D. GOMIDŽELOVIĆ
EMINA D. POŽEGA
JELENA V. PETROVIĆ
BISERKA T. TRUMIĆ

Institut za rudarstvo i metalurgiju
Bor, Bor, Srbija

STRUČNI RAD

UDK 547.581.2:546.284–31:53

DOI: 10.2298/HEMIND100901065K

ODREĐIVANJE GRANICA KVANTIFIKACIJE KALORIMETRA SMEŠOM BENZOEVE KISELINE I SILICIJUM-DIOKSIDA

Primena međunarodnog standarda ISO/IEC 17025 važna je za svaku laboratoriju koja želi da bude akreditovana i da sprovodi sistem menadžmenta u svom radu. Jedan od značajnih faktora za rešavanje zahteva ovog standarda, iznet posebno u tački 5.6.3.2, jeste primena sertifikovanih referentnih materijala (CRM). Za određivanje karakteristika kalorimetra, kao referentni materijal korišćena je benzoeva kiselina (proizvođača Allied Signal Riedel-de Haen, Ref.: 33045, ELINCS-Nr.:200-618-2) u smeši sa silicijum(IV)-dioksidom, SiO_2 (proizvođača Hemos, Pro analysis, Deklaracija Nr.: 202K4). Rezultati su pokazali da se ova smeša može uspešno primeniti za proveru opsega merenja uređaja, utvrđivanja praga detekcije i granica kvantifikacije kalorimetra.

Kalorimetarska bomba je po prvi put počela da se koristi još pre 200 godina. Francuski naučnik Berthelot je među prvima koristio kiseonik pod pritiskom za sagorevanje uzorka. Njegova originalna kalorimetarska bomba datira iz 1881. godine i bila je od platine, koja je već 1892. godine zamenjena čeličnom. Do danas, kalorimetar kao osnovno sredstvo ispitivanja u kalorimetriji, godinama je usavršavan i na njemu se rade najrazličitija ispitivanja [1–4]. Postoji nekoliko grana primene različitih vrsta kalorimetara, kao na primer: ispitivanje kalorijske vrednosti čvrstih i tečnih goriva, otpada, hrane, ispitivanje eksploziva, kao i metaboličke studije.

Početkom 1999. godine objavljen je međunarodni standard ISO/IEC 17025 [5], koji sadrži opšte zahteve za kompetentnost laboratorijskog ispitivanja i/ili etaloniranje. ISO/IEC 17025 je zamenio prethodne standarde EN 45001 i ISO/IEC Vodič 25, koji su bili uključeni u rad laboratorijskih. O primeni ISO/IEC 17025 standarda na međunarodnom nivou može se naći u literaturi [6–8].

Za kontrolu kvaliteta (QC) merne metode, važnu ulogu imaju referentni materijali. Referentni materijal je materijal ili supstancija čije su jedna ili više vrednosti osobina dovoljno homogeni i dobro ustanovljeni da mogu da se koriste za etaloniranje aparata, procenu mernih metoda, ili za pripisivanje vrednosti materijalima. Referentni materijali se mogu svrstati u dve grupe: sertifikovani (overeni) referentni materijali (CRM) i laboratorijski (radni) referentni materijali (RM) [9]. Sertifikovani referentni materijal je referentni materijal, praćen uverenjem, čija su jedna ili više vrednosti osobina overene postupkom kojim se uspostavlja sledivost sa tačnim ostvarenjem jedinice u kojoj se izražavaju vrednosti osobina i za koga je svaka overena vrednost praćena nesigurnošću na naznačenom nivou poverenja. Laboratorijski referentni materijal je radni materijal sa kojim laboratorijska raspolaže, a čije su osnovne karakteristike homogenost materijala koja obezbeđuje ponovljivost re-

zultata, a istovremeno je ekonomski prihvatljiv za laboratoriju.

Sertifikovani referentni materijali su komercijalno dostupni i imaju važnu ulogu pri kalibraciji (etaloniranju) različitih tipova kalorimetara. Detaljan opis metoda kalibracije (etaloniranja) mini kalorimetarske bombe sa istorijskim pregledom od 1963. godine do 2007. godine, na osnovu objavljenih radova različitih autora, dao je de Silva sa saradnicima [10]. CRM se takođe koriste za procenu merne nesigurnosti, za određivanje tačnosti i preciznosti rezultata merenja, granica kvantifikacije, praga detekcije, opsega merenja i drugih parametara aparata.

Na osnovu zahteva standarda ISO/IEC 17025 radi određivanja karakteristika kalorimetra, ovaj rad eksperimentalno prikazuje mogućnosti korišćenja referentnog materijala: smeša sertifikovanog materijala benzoeve kiseline i SiO_2 radi provere mernog opsega kalorimetra, i određivanja praga detekcije i kvantifikacije istog. Takođe su dati uporedni rezultati dobijeni eksperimentalno i računskim putem.

EKSPERIMENTALNI DEO

Model kalorimetar C5000, proizvodnje IKA Werke datira iz 2000. godine. Kalorimetar C5000, sa fabričkim br.: 01.666060 iz 2008. godine, korišćen je u uslovima pri konstantnoj zapremini po metodi kalorimetarske bombe adiabatskog tipa. Opremljen je softverskim programom IKA® C5000 Control, verzija 2.21, i kalorimetarskom bombom C5010. Za izvođenje eksperimenta korišćena je smeša CRM benzoeva kiselina u prahu, proizvodnje AlliedSignal Riedel-de Haen, Ref.: 33045, ca. $26461 \pm 40 \text{ J g}^{-1}$ (ELINCS-Nr.:200-618-2) i silicijum(IV)-dioksid, SiO_2 , p.a, proizvodnje Hemos, veličine čestica praha od 0,2 do 0,5 mm (deklaracija br.: 202K4).

Jedan uzorak se sastojao od 100% benzoeve kiseline i nazvan je 1BK, a drugi od 100% silicijum-dioksida i nazvan je 1 SiO_2 . S obzirom da je entalpija (toplota sagorevanja) SiO_2 jednaka nuli i da se ponaša kao inertni materijal kada je u pitanju njegova toplotna vrednost, izabran je da bude dodatak benzojevoj kiselini.

Autor za prepisku: V.R. Krstić, Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni Bulevar 33, 19210 Bor, Srbija.

E-pošta: vesna.krstic@irmbor.co.rs

Rad primljen: 1. septembar 2010.

Rad prihvaćen: 1. novembar 2010.

Ostali, uzorci su sadržali 80; 60; 40; 20; 10 i 5 mas.%, benzoeve kiseline i 20; 40; 60; 80; 90 i 95 mas.% SiO₂, redom i označeni su 0,80–0,05BK/SiO₂.

SiO₂ prethodno usitnjen u avanu do granulometrijskog sastava kao i benzoeva kiselina, dodat je svakoj probi tako što je direktno izmeren u posudicu za spaljivanje u odgovarajućim proporcijama u odnosu na benzoevu kiselinu. Benzoeva kiselina je za svaku probu tabletirana posebno i dodata u posudicu za spaljivanje u kojoj je već izmerena odgovarajuća masa SiO₂ u prahu. Mase uzoraka su merene na elektronskoj vagi Sartorius BP 61S koja ima vrednost podeljka 0,0001 g.

REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 1 dati su rezultati toplota sagorevanja (GTV) merenih u duplikatu (Z_1, Z_2), čistih supstanci u uzorku i smeša benzoeve kiseline (X_1, X_2) i SiO₂ (Y_1, Y_2) sa izmerenim vrednostima masenih udela u uzorku (g) zaočruženih na 4 decimali.

Metodom najmanjeg kvadrata izračunata je regresiona jednačina koja povezuje maseni udio benzoeve kiseline u uzorcima i dobijena toplota sagorevanja uzor-

ka čija je toplota sagorevanja merljiva veličina. Razlika između dobijenih pojedinačnih toplotnih vrednosti uzoraka i tačnih vrednosti izračunatih iz regresione jednačine svih uzoraka koji formiraju krivu, slika 1, korišćena je za izračunavanje standardne devijacije cele serije uzoraka.

Prema formuli (1):

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (Y - Y_r)^2}{n-1}} \quad (1)$$

izračunata je standardna devijacija sa nivoom poverenja od 68,26% koja iznosi $\pm 75,63 \text{ J g}^{-1}$.

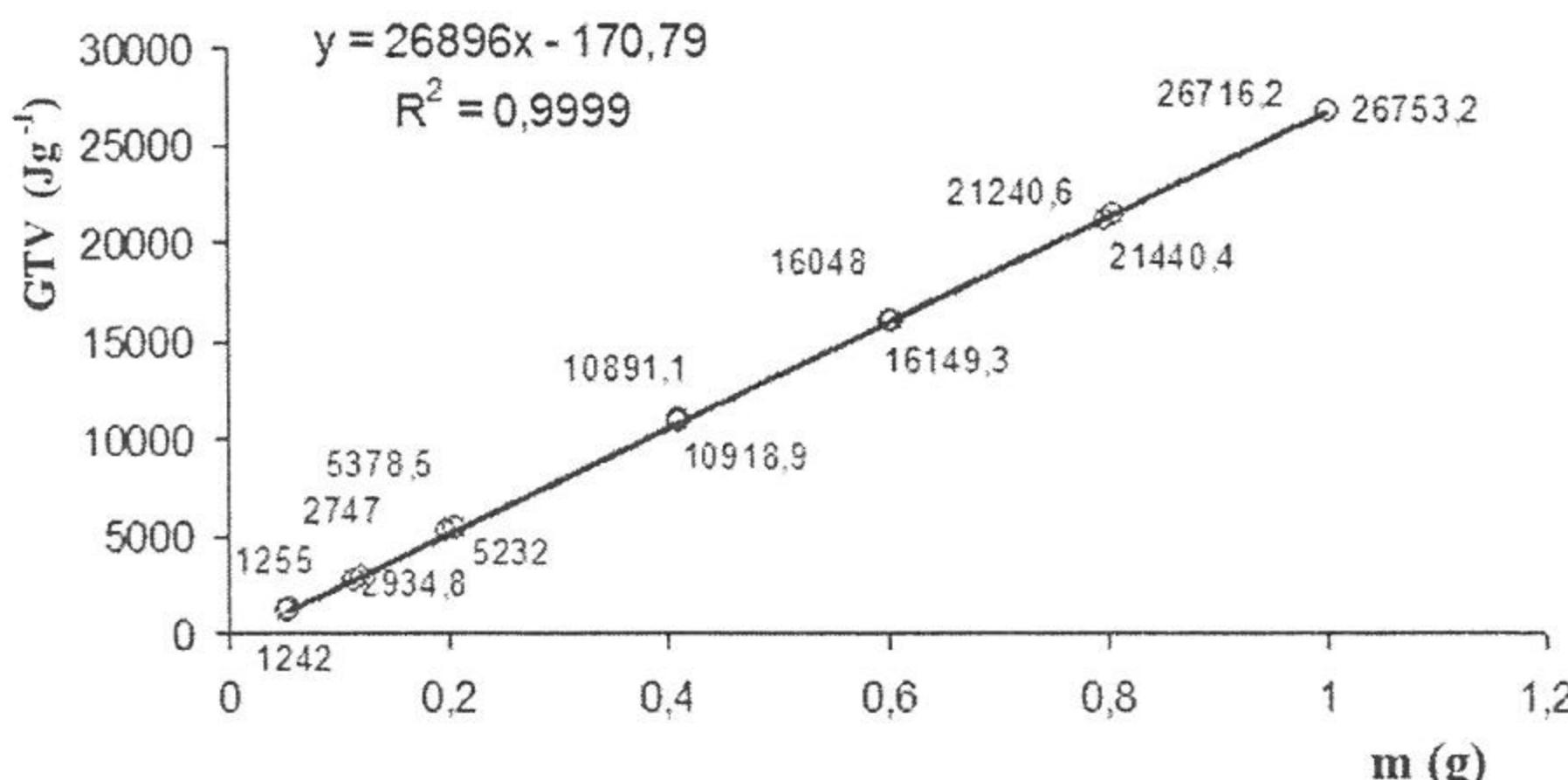
Korišćenjem formule (2):

$$S_{95\%} = \frac{t_{95\%}}{\sqrt{n}} \times S_{y/x} \quad (2)$$

standardna devijacija sa datim nivoom poverenja od 95,46% (za $n-1 = 13$, $t_{95\%} = 1,771$) iznosi $\pm 35,80 \text{ J g}^{-1}$. Samim tim, standardna devijacija od $\pm 35,80 \text{ J g}^{-1}$ važi za ceo opseg merenja toplote sagorevanja ispitanih uzoraka, a istovremeno entalpija svakog uzorka služi kao

Tabela 1. Gornja toplotna vrednost (GTV) uzoraka benzoeve kiseline Ref.: 33045(X) u smeši sa SiO₂ (p.a., deklaracija br.: 202K4) (Y)
Table 1. Gross calorific value (GCV) of samples containing the benzoic acid, Ref.: 33045 (X₂) and SiO₂ (p.a., No. of declaration: 202K4) (Y)

Uzorci	Masa BK, g		Masa SiO ₂ , g		GTV, J g ⁻¹		Statističke vrednosti
	X_1	X_2	Y_1	Y_2	Z_1	Z_2	
1SiO ₂	–	–	1,0000	1,0000	0	0	$y = 26896x - 170,79$
0,04BK/SiO ₂	0,0437	0,0470	0,9563	0,9530	0	0	$R^2 = 0,9999$
0,05BK/SiO ₂	0,0509	0,0542	0,9491	0,4580	1242	1255	$b = 26896$
0,10BK/SiO ₂	0,1190	0,1142	0,8810	0,8858	2935	2747	$a = -170,79$
0,20BK/SiO ₂	0,1974	0,2036	0,8026	0,7964	5232	5379	$S_{y/x} = \pm 75,63 \text{ J g}^{-1}$
0,40BK/SiO ₂	0,4096	0,4093	0,5904	0,5907	10919	10891	$S_{95\%} = \pm 35,80 \text{ J g}^{-1}$
0,60BK/SiO ₂	0,6047	0,6023	0,3953	0,3977	16149	16048	
0,80BK/SiO ₂	0,8068	0,7985	0,1932	0,2015	21440	21241	
1BK	1,0000	1,0000	–	–	26753	26716	



Slika 1. Toplota sagorevanja benzoeve kiseline, gornja toplotna vrednost (GTV), uzoraka benzoeve kiseline u smeši sa SiO₂.
Figure 1. Heat of the combustion of benzoic acid, gross calorific value, of samples containing the benzoic acid and SiO₂.

kontrola mernog opsega kalorimetra. Ispitani uzorci mereni u duplikatu obezbeđuju ponovljivost rezultata za svako merenje. Ostali statistički podaci su dati u tabeli 1. Iz oblika regresione jednačine i vrednosti koeficijenta determinacije, $R^2 = 0,9999$, potvrđuje se da je zavisnost krive, masa uzorka u funkciji topote sagorevanja, linearna, a koja se vidi na slici 1.

Merna nesigurnost ukazuje na grešku u merenju neke veličine. S obzirom da je merna nesigurnost CRM koju daje proizvođač AlliedSignal Riedel-de Haen jednaka $\pm 40 \text{ J g}^{-1}$, dobijeni rezultat od $\pm 35,80 \text{ J g}^{-1}$ na osnovu eksperimentalnih podataka, nalazi se u opsegu navedene vrednosti. Dobijena kriva, slika 1, pored korišćenja za određivanje kontrole rada kalorimetra C5000 u širem području mernog opsega, korišćena je takođe i za određivanje praga detekcije i granica kvantifikacije kao najniže vrednosti topote sagorevanja koju kalorimetar može da meri sa određenom preciznošću.

Sa uzorkom $0,05\text{BK/SiO}_2$, postignuta je najniža tačka u kojoj je topota sagorevanja još uvek merljiva veličina, tabela 1. U istoj tabeli, vidi se da topotu sagorevanja uzorka $0,04\text{BK/SiO}_2$, kalorimetar nije registrovao i ako je uzorak sagoreo, dok uzorak 1SiO_2 nije sagoreo, čime se potvrđuje da je njegova topota sagorevanja jednaka nuli. Zbog toga ovi uzorci nisu uzeti u statističku obradu podataka, ali su uzeti kao granica mogućnosti registrovanja topotne moći kalorimetra. Radi statističke obrade podataka i kontrolisanja ponovljivosti rezultata, pripremljeno je 6 uzoraka tipa $0,05\text{BK/SiO}_2$, sa masenim odnosom benzoeve kiseline i SiO_2 od 1/20, tabela 2.

Kriterijum detekcije, CD , definiše se kao najniža vrednost za koju se sa zahtevanim intervalom poverenja može reći da se razlikuje od nule [5]. Ako bi se koristila formula (3) za izračunavanje vrednosti kriterijuma detekcije, on bi iznosio $89,21 \text{ J g}^{-1}$ (gde je df broj stepeni slobode za vrednost 5, $t_{95\%}(5) = 2,015$; $S_{blanc} = 33,88$; $n = 2$).

$$CD = t_{95\%}(df) \times S_{blanc} \times \sqrt{1 + \frac{1}{n}} \quad (3)$$

Ovako dobijena vrednost CD nije merljiva veličina koja se eksperimentalno može odrediti kalorimetrom.

Tabela 2. Rezultati merenja GTV uzorka $0,05\text{BK/SiO}_2$ sa statističkom obradom podataka
Table 2. Results of the measured of gross calorific value (GCV) for samples $0,05\text{BK/SiO}_2$ with statistics date

$0,05\text{BK/SiO}_2$	Masa BK, g	Masa SiO_2 , g	GTV, J g^{-1}	Statističke vrednosti
1	0,0524	0,9476	1203	$X = 1236,33 \text{ J g}^{-1}$,
2	0,0506	0,9494	1299	$s = \pm 41,19 \text{ J g}^{-1}$
3	0,0509	0,9491	1242	$S_{95\%} = \pm 33,88 \text{ J g}^{-1}$
4	0,0542	0,9458	1255	(1193; 1280)
5	0,0512	0,9488	1238	
6	0,0536	0,9464	1181	

Prag detekcije, LoD , u slučaju kalorimetra je najniža količina topote uzorka koja može biti detektovana, ali nije obavezno da bude i kvantifikovana [11]. LoD se u hemiji obično izračunava prema formuli (4):

$$LoD = 2CD \quad (4)$$

Ako bi se formula (4) primenila u slučaju kalorimetra, prag detekcije bi iznosio $178,42 \text{ J g}^{-1}$. U slučaju kalorimetra C5000, na osnovu definicije date za prag detekcije, pristupilo se korišćenju eksperimentalnih podataka datih u tabeli 2. Eksperimentalna vrednost za LoD iznosi 1180 J g^{-1} . Ovu vrednost je moguće izmeriti eksperimentalno sa odgovarajućom tačnošću i zato više odgovara kao vrednost praga detekcije od one vrednosti dobijene računski korišćenjem formule (4). Pošto je CD prema formuli (4) polovina LoD , eksperimentalne vrednosti CD iznosi 590 J g^{-1} . Ova vrednost se bitno razlikuje od dobijene računske vrednosti od $178,42 \text{ J g}^{-1}$ korišćenjem formula (3) i (4), tabela 3. Eksperimentalna vrednost od 590 J g^{-1} za CD još uvek nije vrednost koja je za kalorimetar C5000 merljiva veličina.

Tabela 3. Eksperimentalne i računske vrednosti kriterijuma detekcije (CD), praga detekcije (LoD) i granica kvantifikacije (LoQ) u J g^{-1}

Table 3. Experimental and calculated values of the criteria of detection (CD), the limit of detection (LoD) and the limit of quantification (LoQ) in J g^{-1}

Parametar	Podaci dobijeni računski	Eksperimentalni podaci
CD	89	590
LoD	178	1180
LoQ	1575	1200

Granice kvantifikacije, LoQ , za kalorimetar su najniža količina topote sagorevanja uzorka koja može biti određena sa prihvatljivom preciznošću i tačnošću, odnosno, najniži nivo na kojem je relativna standardna devijacija još uvek prihvatljiva [11]. Hubert sa saradnicima je prvi uveo ovaj koncept [12,13]. Ako bi se upotrebila formula (5) koja se obično koristi u hemiji za izračunavanje LoQ , dobija se vrednost od 1575 J g^{-1} .

$$LoQ = \bar{X}_{blanc} + 10S_{blanc} \quad (5)$$

Ova vrednost je merljiva veličina kalorimetrom C5000, ali je značajno veća od one koje su potvrđene eksperimentom. Za kalorimetar C5000, LoQ , određen eksperimentalno, iznosio oko 1200 J g^{-1} , tabela 2.

Standardna devijacija, za nivo poverenja od 95% za uzorke $0,05\text{BK/SiO}_2$ prema podacima iz tabele 2 iznosi $\pm 33,88 \text{ J g}^{-1}$, što je praktično isto kao i vrednost merne nesigurnosti cele krive mernog opsega, $\pm 35,80 \text{ J g}^{-1}$. Drugim rečima, rezultat dobijen korišćenjem formule (5) iznosi približno 1600 J g^{-1} , ali s obzirom da je standardna devijacija za nivo poverenja od 95% u najnižoj eksperimentalno postignutoj tački, praktično ista kao i standardna devijacija sa istim nivoom poverenja cele krive, eksperimentalna vrednost od 1200 J g^{-1} , može se uzeti kao granica kvantifikacije kalorimetra.

ZAKLJUČAK

Benzoeva kiselina korišćena u eksperimentu, kao CRM ima određenu toplotu sagorevanja od $26461 \pm 40 \text{ J g}^{-1}$. Dodatkom inertnog materijala, SiO_2 , benzojevoj kiselini, moguće je dobiti uzorke sa odgovarajućim konstantnim toplotama sagorevanja. Prag detekcije, granice kvantifikacije i sama provera većeg dela mernog opsega kalorimetra određeni su formiranjem krive korišćenjem serije uzoraka BK/ SiO_2 (smeša benzoeve kiseline i SiO_2 definisanih masenih udela) koristeći kalorimetar proizvodnje IKA Werke, model C5000. Metodu je moguće primeniti i na ostale tipove kalorimetra. Dobijena je gotovo idealna linearna zavisnost za ispitivani merni opseg kalorimetra, što ukazuje na to da kalorimetar radi sa zadovoljavajućom preciznošću i tačnošću u opsegu koji je ispitana. Upotreba smeše benzoeve kiseline i silicijum-dioksida, SiO_2 , može da zameni potrebu korišćenja više različitih CRM sa određenim toplotama sagorevanja koje bi pokrivale određene tačke mernog opsega u zavisnosti od toplota sagorevanja datih CRM. Međutim, na taj način nije moguće da se kontroliše svaka tačka mernog opsega kalorimetra, kao što je to omogućeno ovim eksperimentom. Takođe, metoda opisana u ovom radu, može da dovede do rešavanja zahteva provere i potvrđivanja karakteristika kalorimetra, što je dokumentovano u standardu ISO/IEC 17025.

Zahvalnost

Autori se zahvaljuju Marjanu Gorišeku, penzionisanom kolegi iz Instituta za rudarstvo i metalurgiju na korisnim stručnim i tehničkim savetima.

LITERATURA

- [1] C. Taylor, Differential scanning calorimetry and fibre analysis, *Trends Anal. Chem.* **2** (1983) 88–92.
- [2] Y. Yun, E. M. Suuberg, New applications of differential scanning calorimetry and solvent swelling for studies of coal structure: prepyrolysis structural relaxation, *Fuel* **72** (1993) 1245–1254.
- [3] L. Temdrara, A. Khelifi, A. Addoun, N. Spahis, Study of the adsorption properties of lignocellulosic material activated chemically by gas adsorption and immersion calorimetry, *Desalination* **223** (2008) 274–282.
- [4] N. Bech, P. Arendt Jensen, K. Dam-Johansen, Determining the elemental composition of fuels by bomb calorimetry and the inverse correlation of HHV with elemental composition, *Biomass Bioenerg.* **33** (2009) 534–537.
- [5] International Standards Organization, ISO/IEC 17025: 2006. General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories.
- [6] M. Jovanović, Support of laboratory accreditation in Central and Eastern Europe by preliminary assessment, *Acred. Qual. Assur* **9** (2004) 96–98.
- [7] M. Jovanović, Comparative analysis of laboratory accreditation in Bulgaria, Lithuania, Slovakia, Serbia and Montenegro, *Acred. Qual. Assur* **10** (2005) 125–129.
- [8] M. Jovanović, J. Jovanović, Laboratory authorization versus accreditation in transitional economies: case study of Serbia, *Acred. Qual. Assur* **10** (2006) 672–680.
- [9] B.M. Simonet, Quality control in qualitative analysis, *Trends Anal. Chem.* **24** (2005) 525–531.
- [10] M. A.V. Ribeiro da Silva, G. Pilcher, L.M.N.B.F. Santos, L.M.S.S. Lima, Calibration and test of an aneroid mini-bomb combustion calorimeter, *J. Chem. Thermodyn.* **39** (2007) 689–697.
- [11] Pedro Araujo, Key aspects of analytical method validation and linearity evaluation, *J. Chromatogr. B* **877** (2009) 2224–2234.
- [12] Ph. Hubert, P. Chiap, J. Crommen, B. Boulanger, E. Chapuzet, N. Mercier, S. Bervoas-Martin, P. Chevalier, D. Grandjean, P. Lagorce, M. Lallier, M.C. Laparra, M. Laurentie, J.C. Nivet, The SFSTP Guide on the validation of chromatographic methods for drug bioanalysis: from the Washington Conference to the laboratory, *Anal. Chim. Acta* **391** (1999) 135–148.
- [13] B. Boulanger, P. Chiap, W. Dewé, J. Crommen, Ph. Hubert, An analysis of the SFSTP guide on validation of chromatographic bioanalytical methods: progresses and limitations, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **32** (2003) 753–765.

SUMMARY**DETERMINATION OF THE LIMIT OF QUANTIFICATION OF THE CALORIMETER USING A MIXTURE OF BENZOIC ACID AND SILICON DIOXIDE**

Vesna R. Krstić, Branko D. Blagojević, Lidija D. Gomidželović, Emina D. Požega, Jelena V. Petrović,
Biserka T. Trumić

Mining and Metallurgy Institute Bor, Bor, Serbia

(Professional paper)

In recent years quality control has received a great attention in laboratory work. Implementation of the international standard ISO/IEC 17025 is necessary for any laboratory that wishes to establish quality control in its work. One of the important factors for meeting the requirements of this standard is the usage of the certified reference materials (CRM) in laboratory work. In order to determine the performance of the calorimeter, benzoic acid as CRM, from AlliedSignal Riedel-da Haen, Ref.: 33045 and SiO₂, p.a., in various mass ratios were used. The results showed that benzoic acid can be successfully utilized for the control of the entire technical and instrumental measuring range and resolve the problem of determination of the limit of detection and quantification of the calorimeter.

Ključne reči: CRM • Benzoeva kiselina • Limit detekcije • Limit kvantifikacije • Kalorimetar C5000

Key words: CRM • Benzoic acid • Limit of detection • Limit of quantification • C5000 Calorimeter system