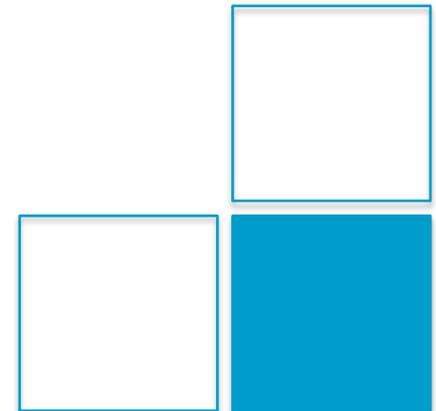


EURAMET Project 771: Establishing and checking international comparability in calorimetry

Stefan M. Sarge, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Deutschland

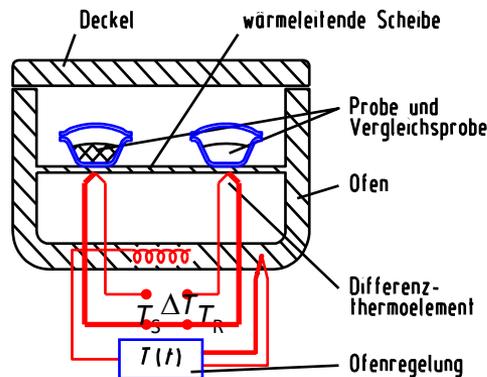
Jean-Remy Filtz, Laboratoire national de métrologie et d'essais, Frankreich



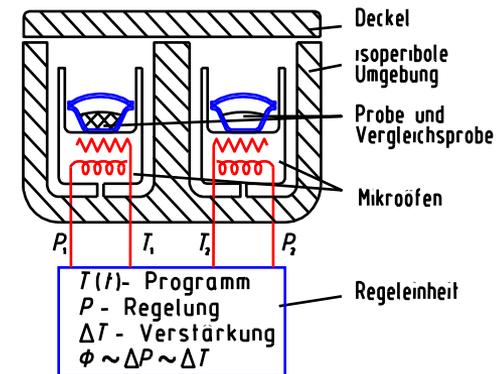
Kalorimetrie

- Kalorimetrie bedeutet Messung von
 - Wärme
 - Wärmeströmen
 in Abhängigkeit von Druck, Temperatur, Zusammensetzung, Magnetfeld, ...
- zur Ermittlung abgeleiteter Größen
 - Kinetik
 - Reinheit
 - Kristallinitätsgrad
 - ...
- mittels im allg. kommerziellen Kalorimetern

- Dynamisches-Wärmeleitungs-Differenzkalorimeter

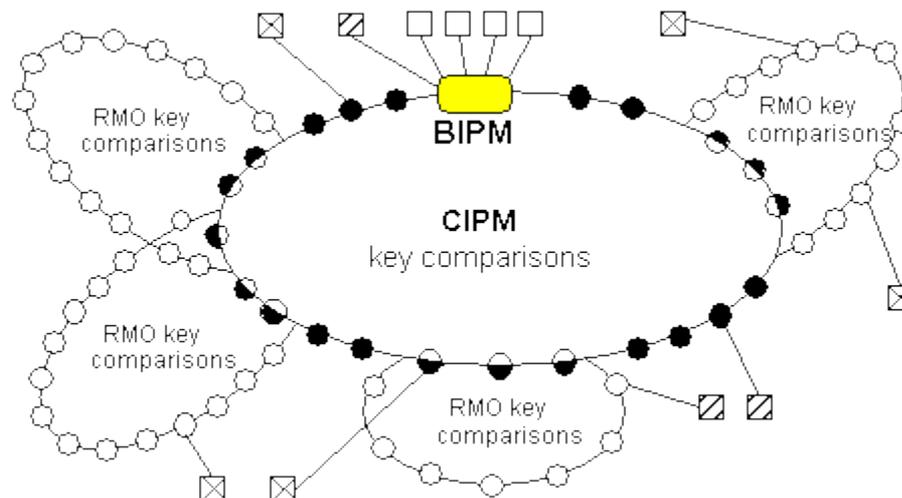


- Dynamisches-Leistungs-kompensations-Differenzkalorimeter



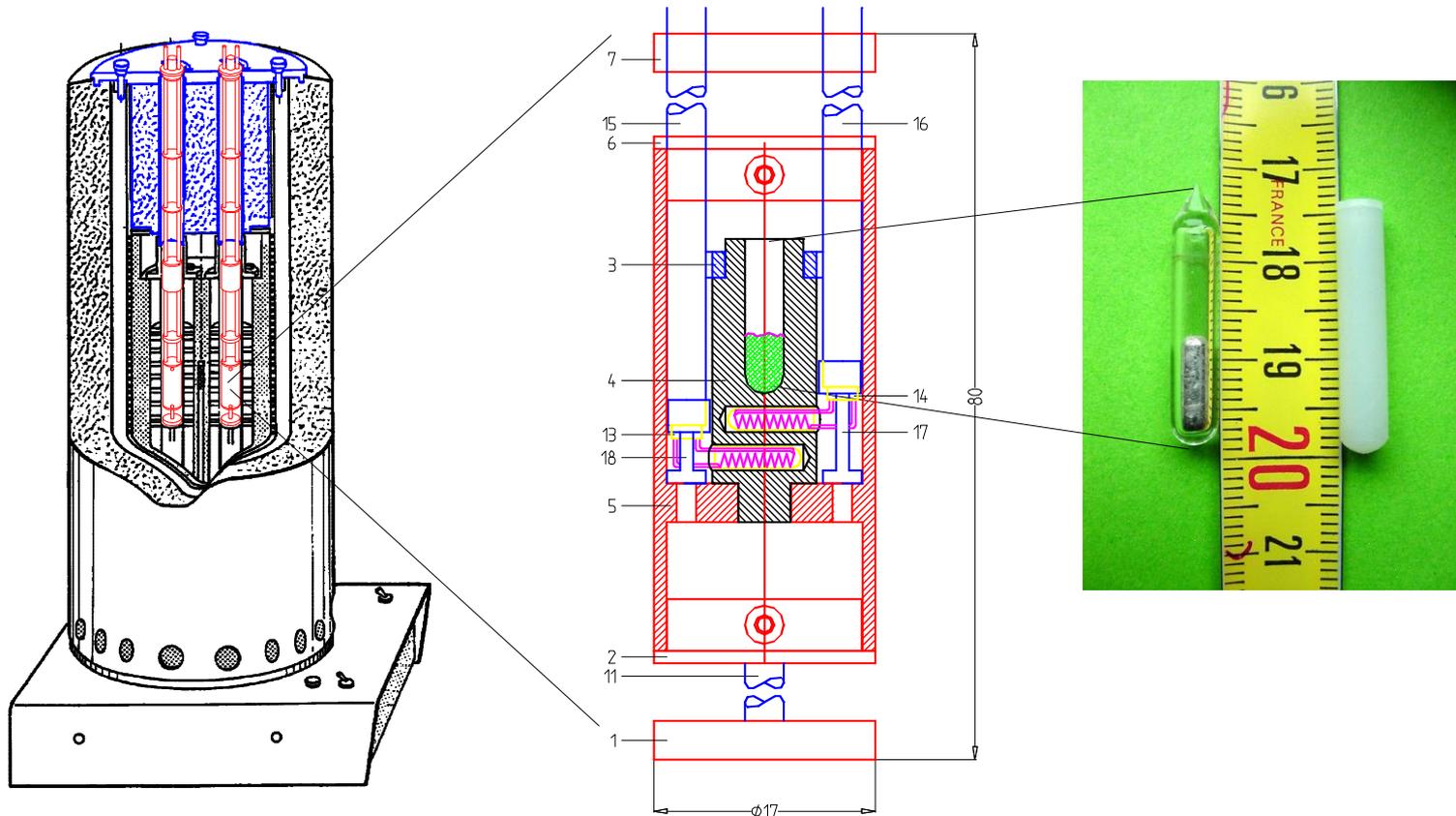
- die der Kalibrierung bedürfen

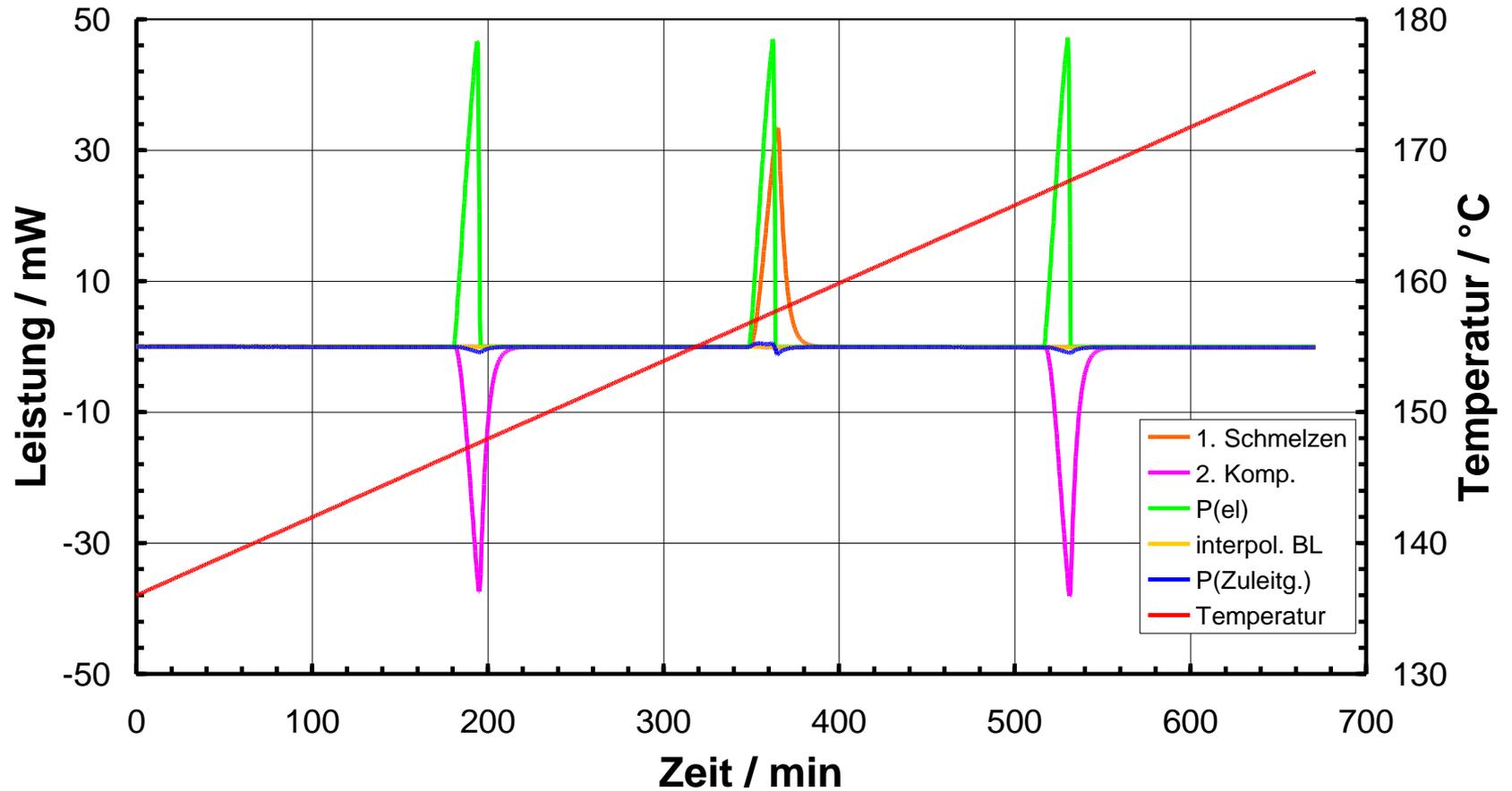
- International Metrology Organisation: Metre Convention and Bureau international des poids et mesures, BIPM
- Regional Metrology Organisation: European Association of National Metrology Institutes, EURAMET
 - Technical Committee for Thermometry, TC-T
 - Project 771 (01.07.2004): Establishing and checking international comparability in calorimetry
The aim of the project is to establish **comparability** between **France** and **Germany** in a specific area of calorimetry by performing a bilateral comparison on the enthalpy of fusion of some pure metals (foremost **Indium**, but also Gallium, **Tin**, Bismuth, Aluminium or others, depending on mutual measurement capabilities) which are especially suited for calibration of the wide-spread (commercial) Differential Scanning Calorimeters (DSCs). The project is open to other members of Euromet who have the interest, the expertise and the equipment to participate.



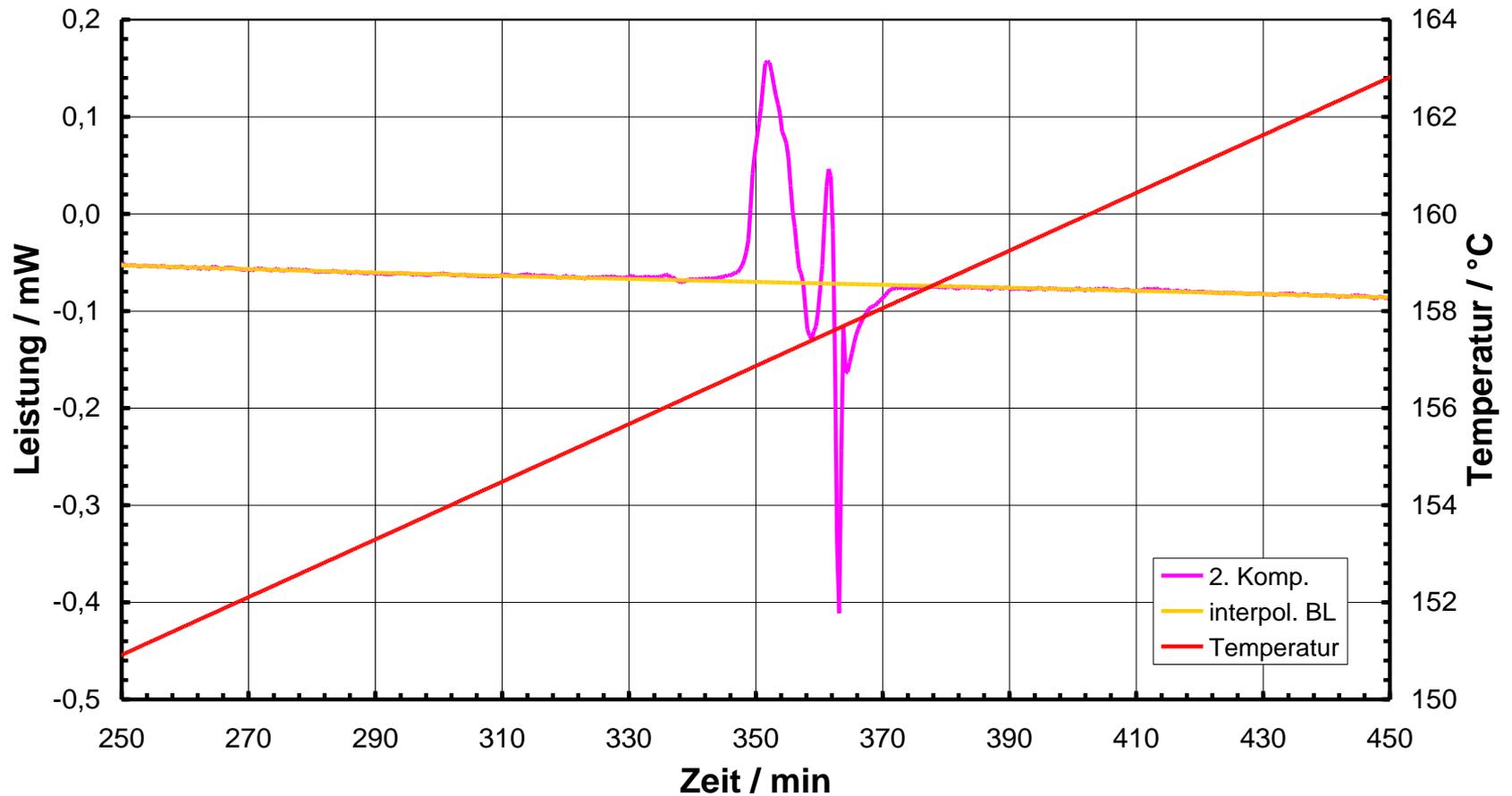
PTB-Meßaufbau: Kalorimeter

- Basis: Setaram C80 CALVET-Kalorimeter
- Kalibrierung: in-situ mit elektrischer Energie
- Kompensation der Schmelzwärme, kalorimetrische Bestimmung der Restwärme





Restpeak-Integration



Bestimmung der Umwandlungswärme von zertifizierten Referenzmaterialien		
Bestimmung der Umwandlungswärme von zertifizierten Referenzmaterialien		
Beispielrechnung für Zin _{2α} (Alfa) Messreihe: Sn-2a C510		
Modellgleichung:		
$Q_{mtrs} = (f_1 \cdot \Sigma Pt_i + \Sigma \Phi t_i) / m + \delta Q_{Verlust} + \delta Q_{Homog}$		
$f_i = (f_{i1} + f_{i2}) / 2$		
$f_{i1} = 1 / (1 - (A_{\Phi Z1} \cdot E_{mE1}) / (A_{\Phi E1} \cdot E_{mZ1}))$		
$f_{i2} = 1 / (1 - (A_{\Phi Z2} \cdot E_{mE2}) / (A_{\Phi E2} \cdot E_{mZ2}))$		
$m = m_r / 1000$		
$m_1 = (m_{w1} + \delta m_N + \delta m_{J1}) \cdot (1 + \rho_L \cdot (1/\rho - 1/\rho_N))$		
Liste der Größen:		
Größe	Einheit	Definition
Q_{mtrs}	J/g	massebezogene Umwandlungswärme
f_i		Zuleitungskorrektionsfaktor für die Leistungsmessung
ΣPt_i	J	Heizenergie beim Schmelzen
$\Sigma \Phi t_i$	J	(Rest-) Peakfläche beim Schmelzen
m	g	Probenmasse
$\delta Q_{Verlust}$	J/g	unerkannte Wärmeverluste
δQ_{Homog}	J/g	Einfluss der Probenhomogenität
f_{i1}		Zuleitungskorrektionsfaktor bei ϑ_1
f_{i2}		Zuleitungskorrektionsfaktor bei ϑ_2
$A_{\Phi Z1}$	mJ	Peakfläche beim Zuleitungstest bei ϑ_1
E_{mE1}	mJ	Heizenergie beim Heizungstest und ϑ_1
$A_{\Phi E1}$	mJ	Peakfläche beim Heizungstest bei ϑ_1
E_{mZ1}	mJ	Heizenergie beim Zuleitungstest und ϑ_1
$A_{\Phi Z2}$	mJ	Peakfläche beim Zuleitungstest bei ϑ_2
E_{mE2}	mJ	Heizenergie beim Heizungstest und ϑ_2
$A_{\Phi E2}$	mJ	Peakfläche beim Heizungstest bei ϑ_2
E_{mZ2}	mJ	Heizenergie beim Zuleitungstest und ϑ_2
m_1	mg	Masse Teilstück 1
m_{w1}	mg	konvent. Wägwert Teilstück 1
δm_N	mg	Korrektur zur Berücksichtigung der Unsicherheit des Kalibrier- / Justiernormals
δm_{J1}	mg	Korrektur zur Berücksichtigung der Unsicherheit der Kalibrierung / Justierung
Datum: 13.03.2001	Datei: Umw_Zinn_C510	Seite 1 von 5

unwesentliche Beiträge:

- Massebestimmung 0,1 %
 - Masse des Kalibriergewichts
 - Dichte des Kalibriergewichts
 - Dichte der Probe
 - Luftdichte
- Energiebestimmung 0,3 %
 - Strommeßwiderstand
 - Spannungsmessung
 - Zeitmessung

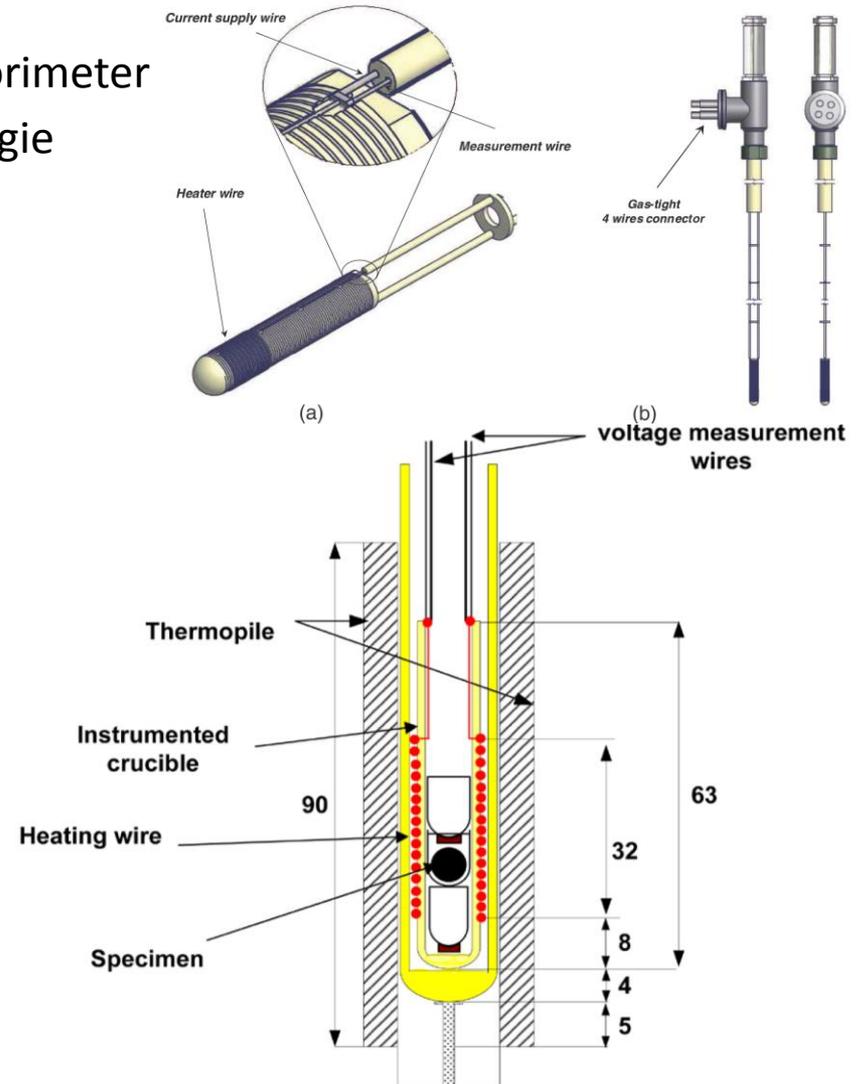
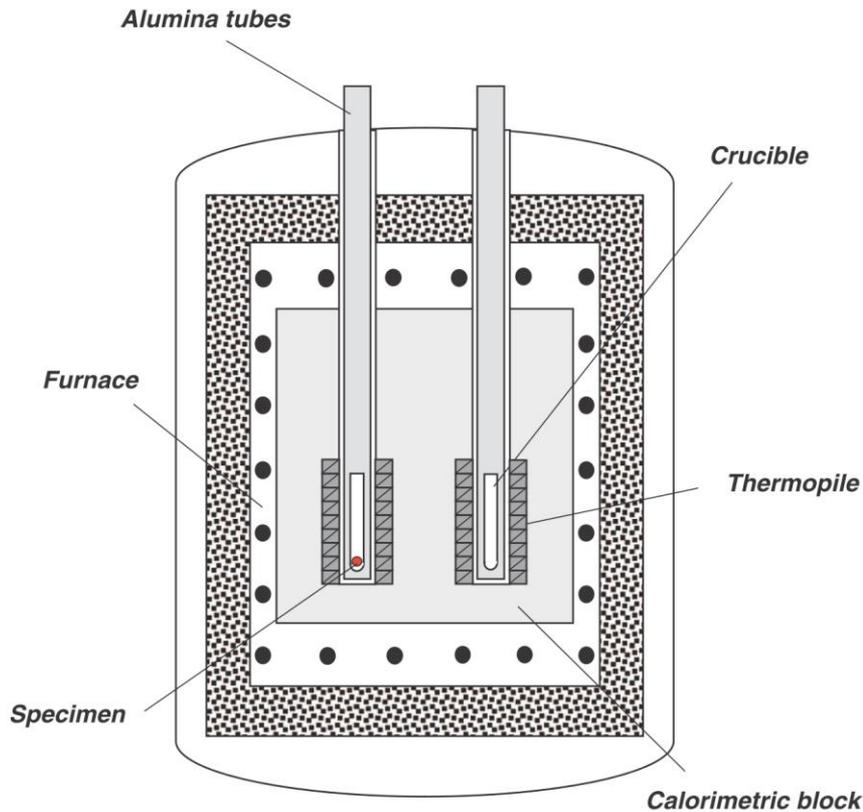
wesentliche Beiträge:

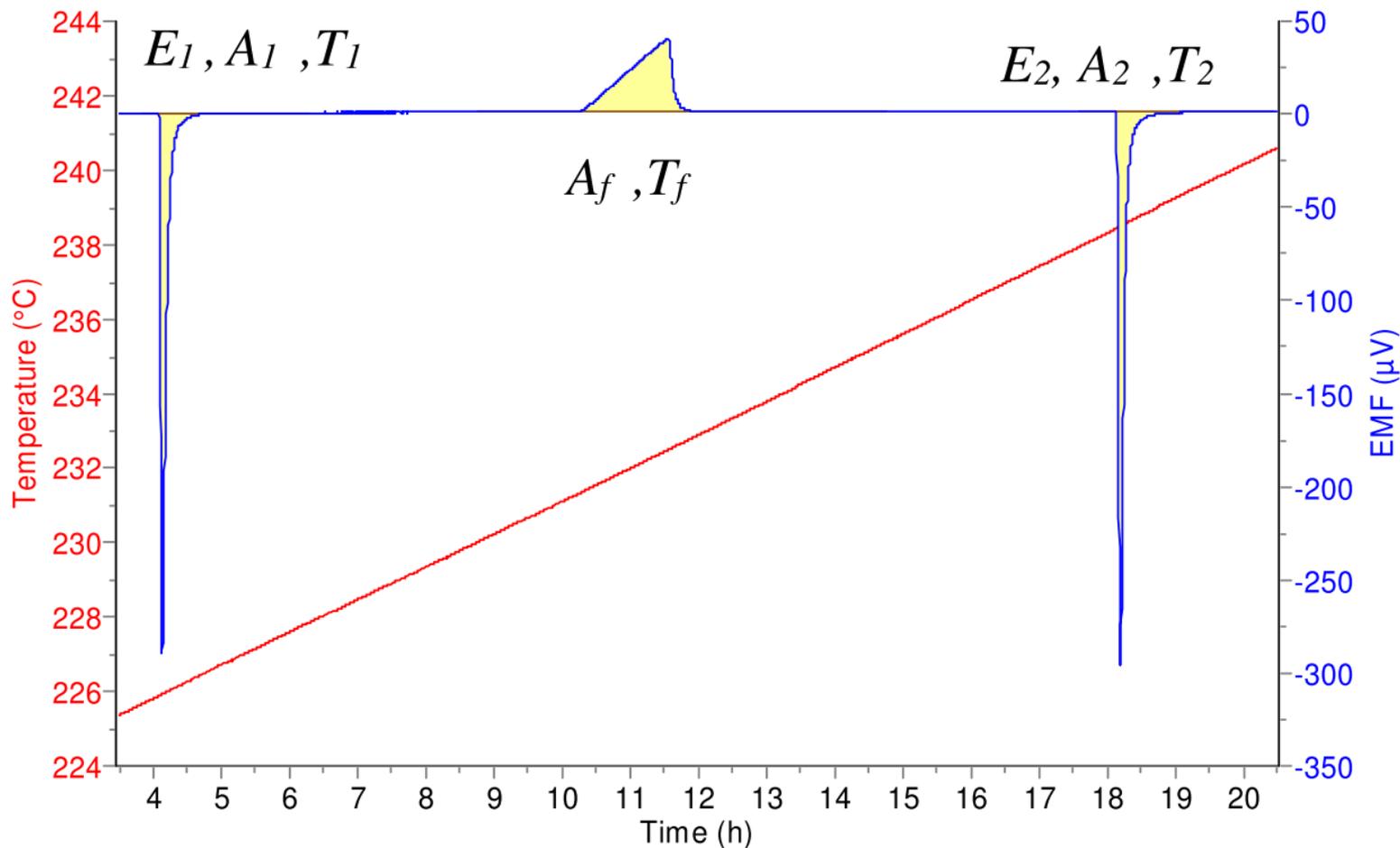
- Wärmeleistung der Zuleitungen (Basislinienkonstruktion) 2,0 %
- Restpeak (Basislinienkonstruktion) 3,2 %
- Wärmeverluste (Differenz kompensierte/nicht-kompensierte Messungen) 94,1 %

Substanz	$\vartheta_{\text{fus}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{fus}}H / \text{J g}^{-1}$
Gallium	$29,780 \pm 0,010$	$80,14 \pm 0,18$
Indium	$156,598 \pm 0,004$	$28,64 \pm 0,06$
Zinn	$231,928 \pm 0,010$	$60,24 \pm 0,16$
Wismut	$271,400 \pm 0,010$	$53,14 \pm 0,12$

LNE-Meßaufbau: Kalorimeter

- Kalorimeter: Setaram HT1000 CALVET-Kalorimeter
- Kalibrierung: in-situ mit elektrischer Energie





R. Razouk, B. Hay, M. Himbert

Toward New High Temperature Reference Materials for Calorimetry and Thermal Analysis

European Physical Journal Web of Conferences **77** (2014) 00019

Unsicherheitsbetrachtung nach GUM

Table 5. Uncertainty budget associated with a measurement of the enthalpy of fusion of indium.

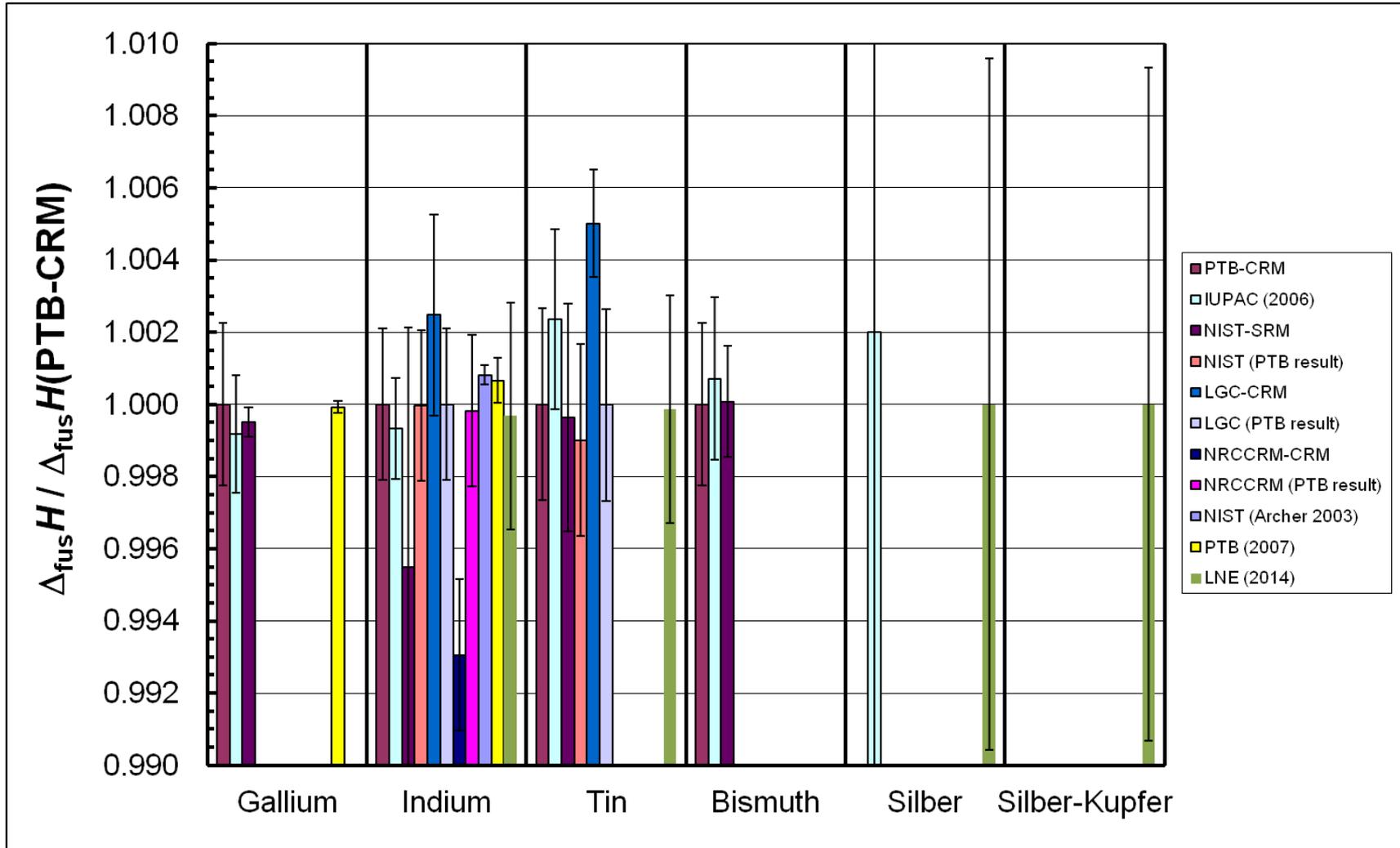
Quantity X_i	Estimation x_i	Std uncertainty $u(x_i)$ or covariance $u(x_i, x_j)$	Sensitivity coefficient	Contribution to the uncertainty	
				/J g ⁻¹	/%
m	521.09 mg	0.12 mg	-55 (J g ⁻²)	0.0066	1.87
A_{fus}	40436 $\mu\text{V s}$	65 $\mu\text{V s}$	0.0007 (W $\mu\text{V}^{-1} \text{g}^{-1}$)	0.0459	90.62
A_1	39980 $\mu\text{V s}$	24 $\mu\text{V s}$	-0.0004 (W $\mu\text{V}^{-1} \text{g}^{-1}$)	0.0086	3.18
A_2	40298 $\mu\text{V s}$	24 $\mu\text{V s}$	-0.0004 (W $\mu\text{V}^{-1} \text{g}^{-1}$)	0.0086	3.18
E_1	14.8167 J	0.0036 J	0.9639 (g ⁻¹)	0.0034	0.50
E^-	14.8328 J	0.0029 J	0.9694 (g ⁻¹)	0.0028	0.34
Covariance $u(A_1, A_2)$	0	6 ($\mu\text{V s}$) ²	3.10^{-7} (W ² $\mu\text{V}^{-2} \text{g}^{-2}$)	0.0012	0.06
Covariance $u(A_1, A_{\text{fus}})$	0	6 ($\mu\text{V s}$) ²	-5.10^{-7} (W ² $\mu\text{V}^{-2} \text{g}^{-2}$)	0.0017	0.12
Covariance $u(A_2, A_{\text{fus}})$	0	6 ($\mu\text{V s}$) ²	-5.10^{-7} (W ² $\mu\text{V}^{-2} \text{g}^{-2}$)	0.0017	0.12
$\Delta_{\text{fus}}H$	28.63 J g⁻¹			0.05 J g⁻¹	

Refat Razouk, Bruno Hay, Marc Himbert

Uncertainty assessment of enthalpy of fusion measurements performed by using an improved Calvet calorimeter

Metrologia **52** (2015) 717–729

Substanz	$\vartheta_{\text{fus}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{fus}}H / \text{J g}^{-1}$
Indium	156,26	$28,63 \pm 0,09$
Zinn	231,31	$60,23 \pm 0,19$
Silber	959,38	$104,4 \pm 1,0$
Silber-Kupfer	777.04	$128,7 \pm 1,2$



- Kalorimetrische Kalibrier- und Meßmöglichkeiten Frankreichs und Deutschlands
 - vollständig kompatibel
- Unsicherheit der Schmelzenthalpiebestimmung
 - bei moderaten Temperaturen ca. 0,2 %
 - bei hohen Temperaturen ca. 1 %
- verfügbare Kalibriermaterialien
 - zwischen 30 °C und 960 °C



**Physikalisch-Technische Bundesanstalt
Braunschweig und Berlin**

Bundesallee 100
38116 Braunschweig

Dr. Stefan M. Sarge
Telefon: (05 31) 59 2-33 10
E-Mail: stefan.sarge@ptb.de
Internet: www.ptb.de



www.kalorimetrietage.ptb.de