

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 SILICIUM-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 Haën, Ref.: 33045, ELINCS-Nr.:200-618-2) u smeši sa silicijum(IV)-dioksidom, SiO₂ (proizvođača Hemos, Pro analysi, 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 uzoraka. 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.

Početak 1999. godine objavljen je međunarodni standard ISO/IEC 17025 [5], koji sadrži opšte zahteve za kompetentnost laboratorija za ispitivanje i/ili etaloniranje. ISO/IEC 17025 je zamenio prethodne standarde EN 45001 i ISO/IEC Vodič 25, koji su bili uključeni u rad laboratorija. 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 laboratorija raspolaže, a čije su osnovne karakteristike homogenost materijala koja obezbeđuje ponovljivost re-

zultata, a istovremno 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 SiO₂ 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 Haën, Ref.: 33045, ca. 26461±40 J g⁻¹ (ELINCS-Nr.:200-618-2) i silicijum(IV)-dioksid, SiO₂, 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 1SiO₂. S obzirom da je entalpija (toplota sagorevanja) SiO₂ jednaka nuli i da se ponaša kao inertni materijal kada je u pitanju njegova toplotna vrednost, izabran je da bude dodatak benzoevoj 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.%, benzojeve 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 benzojeva kiselina, dodat je svakoj probi tako što je direktno izmeren u posudicu za spaljivanje u odgovarajućim proporcijama u odnosu na benzojevu kiselinu. Benzojeva 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 benzojeve kiseline (X_1 , X_2) i SiO₂ (Y_1 , Y_2) sa izmerenim vrednostima masenih udela u uzorku (g) zaokruženih na 4 decimali.

Metodom najmanjeg kvadrata izračunata je regresiona jednačina koja povezuje maseni udeo benzojeve 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):

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

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

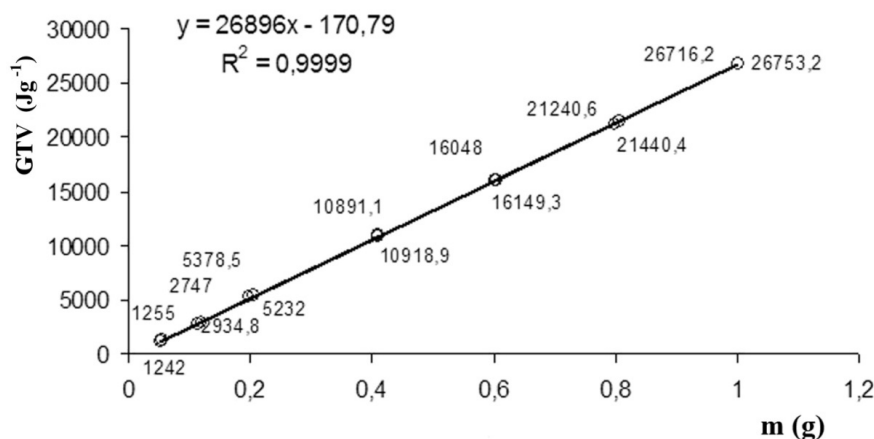
Korišćenjem formule (2):

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

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 benzojeve 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 benzojeve kiseline, gornja toplotna vrednost (GTV), uzoraka benzojeve 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 toplote 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 Haën 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 toplote sagorevanja koju kalorimetar može da meri sa određenom preciznošću.

Sa uzorkom $0,05\text{BK}/\text{SiO}_2$, postignuta je najniža tačka u kojoj je toplota sagorevanja još uvek merljiva veličina, tabela 1. U istoj tabeli, vidi se da toplotu sagorevanja uzorka $0,04\text{BK}/\text{SiO}_2$, kalorimetar nije registrovao i ako je uzorak sagoreo, dok uzorak 1SiO_2 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. Radi statističke obrade podataka i kontrolisanja ponovljivosti rezultata, pripremljeno je 6 uzoraka tipa $0,05\text{BK}/\text{SiO}_2$, 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, $t_{95\%}(5) = 2,015$; $Sblanc = 33,88$; $n = 2$).

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

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

Prag detekcije, LoD , u slučaju kalorimetra je najniža količina toplote 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 ekperimentalno 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 računске 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 računске 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 toplote 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} .

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

Tabela 2. Rezultati merenja GTV uzoraka $0,05\text{BK}/\text{SiO}_2$ sa statističkom obradom podataka

Table 2. Results of the measured of gross calorific value (GCV) for samples $0,05\text{BK}/\text{SiO}_2$ with statistics date

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

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 0,05BK/SiO₂ 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, SiO₂, 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/SiO₂ (smeša benzojeve kiseline i SiO₂ 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 ispitan. Upotreba smeše benzojeve kiseline i silicijum-dioksida, SiO₂, može da zameni potrebu korišćenja više različitih CRM sa određenim toplotama sagorevanja koje bi pokrivalo 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 Gorišek, 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, *Accred. Qual. Assur* **9** (2004) 96–98.
- [7] M. Jovanović, Comparative analysis of laboratory accreditation in Bulgaria, Lithuania, Slovakia, Serbia and Montenegro, *Accred. Qual. Assur* **10** (2005) 125–129.
- [8] M. Jovanović, J. Jovanović, Laboratory authorization versus accreditation in transitional economies: case study of Serbia, *Accred. 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