

TEMPERATurna KALIBRACIJA TERMOANALIZATORJA

Romana Cerc Korošec

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Termogravimetrična (TG) krivulja podaja spremembo mase vzorca v odvisnosti od časa oziroma temperature, medtem ko je le-ta izpostavljen nadzorovanemu temperaturnemu programu. Poleg kalibracije mase moramo zaradi več razlogov skrbeti tudi za temperaturno kalibracijo termoanalizatorja. Temperaturna kalibracija je pomembna zaradi medlaboratorijske primerjave rezultatov TG-meritev, izračuna kinetičnih parametrov iz TG-krivulj in termične obdelave različnih materialov v industrijske namene.

Thermogravimetric apparatus temperature calibration

ABSTRACT

Thermogravimetric curve represents the weight changes of the sample monitored against time or temperature, while the temperature of the sample is programmed. There are many reasons that besides weight calibration care should be taken also on temperature calibration of TG apparatus. Temperature calibration is important for interlaboratory comparison of the obtained TG curves of the samples, calculation of the kinetic parameters from TG curves and thermal treatment of various materials for industrial purposes.

1 UVOD

Z vprašanjem temperaturne kalibracije termoanalizatorja se odbor za standardizacijo Mednarodne zveze za termično analizo in kalorimetrijo ukvarja že od svojega začetka. Temperaturo vzorca pri termogravimetrični meritvi merimo po navadi posredno. Za neodvisni eksperimentalni parameter, **temperaturo**, vzamemo glede na izvedbo posameznega termoanalizatorja bodisi temperaturo v neposredni bližini (razdalja vzorec–termočlen nekaj milimetrov) vzorca, temperaturo okolice dlje stran (nekaj centimetrov) od vzorca, ali pa temperaturo izračunamo kot produkt časa, ki preteče med meritvijo, ter vnaprej definirane hitrosti gretja ⁽¹⁾.

Preden so nekateri proizvajalci zaradi več prednosti razvili horizontalno postavitev peči, ki omogoča enostavno kalibracijo temperature na osnovi znanih temperatur tališč čistih kovin, so bile peči termoanalizatorjev dolga leta postavljene vertikalno. V tem prispevku je prikazan razvoj metode za temperaturno kalibracijo termoanalizatorja z vertikalno postavitvijo peči. Podrobnejše sta opisani dve metodi, ki se uporabljata dandanes, to sta kalibraciji z uporabo magnetnih standardov in na osnovi pretrganja kovinske žičke, na kateri je obešena utež.

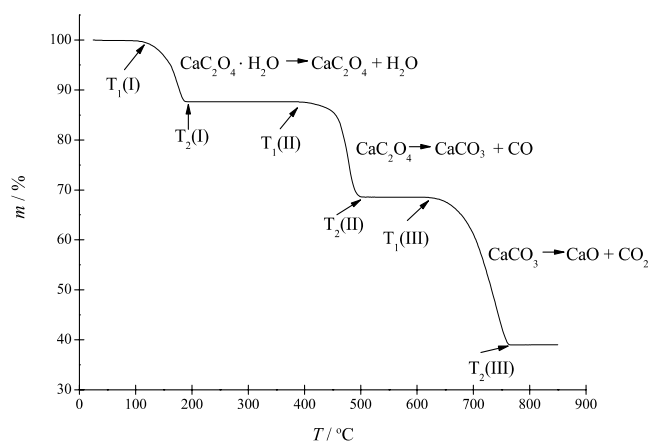
2 RAZVOJ METODE

Hiter razvoj termogravimetrije v šestdesetih letih preteklega stoletja je pomenil množično produkcijo

komercialnih, pa tudi doma narejenih instrumentov, ki so se začeli uporabljati na različnih področjih znanosti in tehnike. Primerjava termogravimetričnih (TG) krivulj vzorca, dobljenih z različnimi termoanalizatorji pri enakih pogojih merjenja, so se mnogokrat zelo razlikovale ⁽²⁾. Že na prvi mednarodni konferenci za termično analizo 1965 na Škotskem je bil ustanovljen odbor za standardizacijo, ki je z močnim imperativom predložil uvedbo in preskus standardnih substanc z izbranimi termičnimi lastnostmi, ki bi jih uporabljali za temperaturno kalibracijo ⁽³⁾.

Pri dinamični TG-meritvi proces termičnega razpada karakterizirata dve temperaturi: začetna (T_1), to je najnižja temperatura, kjer izguba mase vzorca doseže velikost merljive spremembe, ki jo zazna tehtnica, ter končna temperatura (T_2), kjer izguba mase najprej doseže največjo vrednost (slika 1). Pri temperaturah, nižjih od začetne temperature (T_1), hitrost reakcije termičnega razpada ni enaka nič, zato so jo namesto "temperatura razpada" imenovali "proceduralna temperatura razpada". Ker je T_2 v veliki meri odvisna od velikosti delcev vzorca, je bila za referenčno temperaturo predložena T_1 .

Na osnovi TG-analize velikega števila spojin so bile za temperaturni standard izbrane tiste, ki so zadoščale naslednjim pogojem: da so najmanj eno leto stabilne pri sobni temperaturi, imajo ponovljive vrednosti T_1 v območju $\pm 5^\circ$, za $\pm 15^\circ$ se lahko odmikajo referenčne temperature različnih serij standarda istega proizvajalca in za $\pm 25^\circ\text{C}$ standard različnih proizvajalcev ⁽²⁾. Vkljub začetnemu optimizmu so bili odmiki med rezultati meritev, dobljenih po takšni



Slika 1: Dinamična TG-krivulja kalcijevega oksalata monohidrata v pretoku zraka. Masa vzorca je bila 10,804 mg, hitrost segrevanja pa 10 K min^{-1} . Meritev je bila narejena na instrumentu Perkin Elmer TGA7 v 150-mikrolitrskem platinskem lončku.

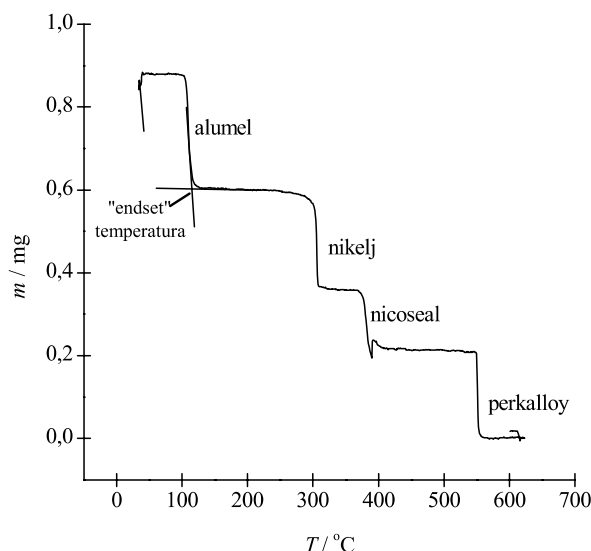
kalibraciji, preveliki ($> 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)⁽¹⁾. Proceduralne temperature termičnega razpada se razlikujejo tako zaradi malenkostnih razlik v sestavi in morfologiji vzorcev s praktično enako sestavo kot tudi dejstva, da je termični razpad, pri katerem pride do sproščanja plinskih produktov, po navadi ireverzibilen, neizotermen in da na njegov potek vplivajo še kinetični faktorji. Preprosto dejstvo je, da je potek TG-krivulje odvisen od pogojev merjenja (hitrosti segrevanja, tipa atmosfere, velikosti pretoka plina skozi peč, oblike in tipa lončka, v katerem je vzorec), zato se je zgoraj opisana metoda prenehala uporabljati, hkrati pa se je uveljavilo pravilo, da je treba pod vsako TG-krivuljo navesti osnovne podatke merjenja (slika 1).

Leta 1969 je Stewart⁽⁴⁾ objavil članek, v katerem je predložil tako postavitev termoelementa, ki meri temperaturo vzorca, da se le-ta z zunanje strani dotika lončka (slika 2). Za kalibracijo se v tem primeru uporabljajo elementi in spojine, ki imajo pri znani in točno določeni temperaturi fazni prehod (trdno–trdno oz. trdno–tekoče). Temperatura vzorca, ki jo meri termočlen, je do enalpijskega prehoda linearna, nato pa se od nje odmakne. Temperatura faznega prehoda ni odvisna od tipa atmosfere in pretoka plina. Pri zelo majhnih hitrostih segrevanja je odmik signala od ravne linije majhen, zato je treba uporabiti hitrosti $\approx 10\text{ K/min}$. Tak način kalibracije je dovolj natančen, vendar ga zaradi zahtevane izvedbe instrumenta (termočlen se dotika lončka) niso veliko uporabljali.

Dandanes uporabljamo predvsem dve kalibracijski tehniki: metodo na osnovi magnetnih standardov⁽⁵⁾ in metodo staljene žičke⁽¹⁾. Prva temelji na merjenju navidezne mase med zunanjim magnetnim poljem, ki ga ustvarimo okoli peči in feromagnetnega vzorca, ki se nahaja v merilnem lončku. Med segrevanjem feromagnetnega materiala se zaradi naraščajočega termičnega gibanja magnetne domene porušijo, material izgubi magnetne lastnosti in postane paramagneten. To se zgodi v zelo ozkem temperaturnem intervalu. Ker navidezne interakcije med zunanjim magnetnim poljem in paramagnetnim materialom ni več, instru-



Slika 2: Termočlen, ki zaznava temperaturo vzorca, se z zunanje strani dotika merilnega lončka



Slika 3: Prikaz kalibracije s feromagnetnimi materiali. Po magnetnem prehodu nicoseala masa "zaniha", ker pride do preurejanja posameznih koščkov materiala

ment spremembo zazna kot izgubo mase (slika 3). Za referenčno temperaturo je definirana temperatura, kjer feromagnetnost popolnoma izgine (Curijeva temperatura). Energije, potrebne za opisani prehod, so majhne, zato je temperatura magnetnega prehoda praktično neodvisna od hitrosti segrevanja. Prav tako ni odvisna od tipa atmosfere in tlaka v peči, prednost tega načina kalibriranja pa je tudi, da lahko naenkrat kalibriramo z več standardi hkrati. Ta metoda se je in se še mnogo uporablja za kalibracijo termoanalizatorjev, saj je primerna za mnogo tipov instrumentov.

Mednarodno združenje za termično analizo in kalorimetrijo ICTAC (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*) je certificiralo pet feromagnetnih materialov, ki so v tabeli 1 označeni s krepkim tiskom. Te dobavlja Nacionalni inštitut za standarde in tehnologijo (NIST), poleg njih pa so v tabeli navedeni še drugi feromagnetni materiali,

Tabela 1: Predloženi magnetni materiali za temperaturno kalibracijo termoanalizatorja⁽⁶⁾

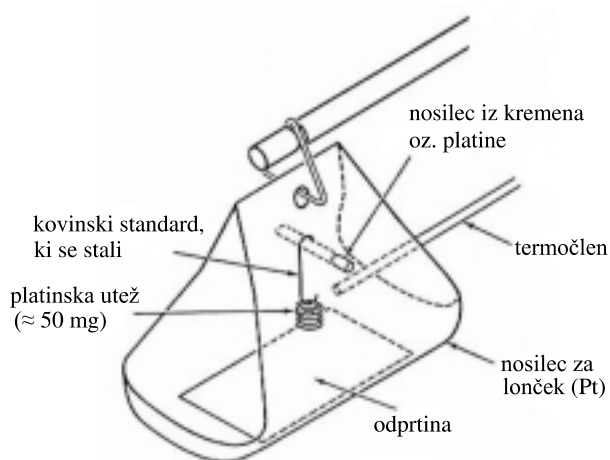
Material	Curijeva temperatura $T_c/^{\circ}\text{C}$
Monel	65
Alumel	163
Permanorm	$266,3 \pm 6,6$
Nikelj	354
Nikelj	$354,4 \pm 5,4$
Numetal	393
Numetal	$386,2 \pm 7,4$
Nicoseal	438
Permanorm 5	$458,8 \pm 7,6$
Perkalloy	596
Trafoperm	$753,8 \pm 10,2$
Železo	780
Hisat-50	1000

dostopni pri podjetju Perkin-Elmer⁽⁶⁾. Kot je razvidno iz tabele, je standardna deviacija certificiranih materialov "ogromna", tako da je sedaj v teku priprava nove serije standardov za temperaturno območje od 160 °C do 1130 °C.

Metoda na osnovi pretrganja kovinske žičke⁽¹⁾ temelji na znanem tališču nekaterih zelo čistih kovin (tabela 2), ki so osnova za mednarodno praktično temperaturno skalo iz leta 1990. Temperature so določene na nekaj stotink stopinje natančno, s temi kovinami pa kalibriramo tudi DSC- in DTA-instrumente. Eksperiment, ki ga prikazuje slika 4, izvedemo tako, da na platinski nosilec za lonček pritrđimo platinsko žičko v obliki črke U, na katero obesimo tanko žičko kovinskega standarda in nanj približno 50-miligramsko platinsko utež.

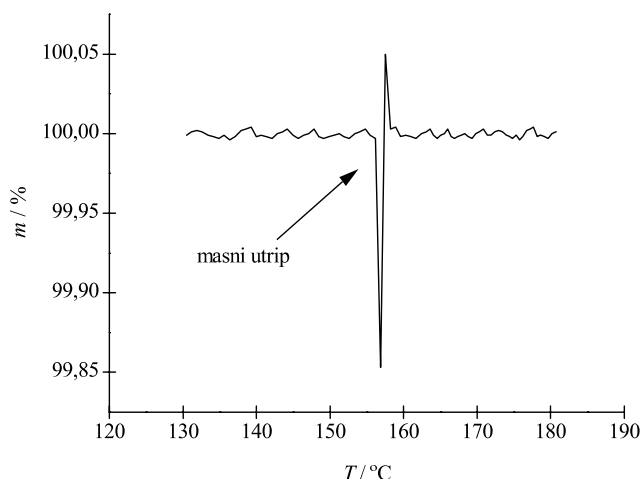
Tabela 2: Tališča nekaterih čistih kovin.

Kovina	$T_m/^\circ\text{C}$
In	156,63
Sn	231,97
Pb	327,5
Zn	419,58
Al	660,37
Ag	961,93



Slika 4: Princip kalibracije na osnovi pretrganja kovinske žičke standardnega materiala, na kateri je obešena utež

Termočlen, ki je nameščen v neposredni bližini žičke, izmeri temperaturo, pri kateri se standard stali, pri čemer platinska utež pade na dno posodice. Z metodo padajoče uteži na TG-krivulji zaznamo nenadno izgubo mase pri temperaturi tališča žičke. Instrument ta dogodek zazna kot masni utrip – v literaturi imenovan tudi akcija–reakcija (prikazuje ga slika 5). Pri postopku kalibracije tako izmerimo temperaturo tališča več različnih kovin, nato pa instrument umerimo na pravilne vrednosti. Natančnost posamezne meritve je $\pm 1,1$ °C.



Slika 5: Rezultat kalibracije z metodo staljene žičke

3 SKLEP

Hkrati z razvojem termogravimetrije, s katero preučujemo termični razpad raznovrstnih anorganskih in organskih materialov, so se razvijali in izboljševali tudi termoanalizatorji. Pravilno merjenje mase in temperature vzorca je pri termogravimetriji bistvenega pomena za kvaliteto meritev. Namen kalibracije je, da se izognemo sistematičnim napakam, ki izvirajo iz konstantnih odmikov in niso povezane z naključnimi fluktuacijami, ki določajo ponovljivost. Ker pri termogravimetriji merimo izgubo mase vzorca v odvisnosti od temperature, naj bi s kalibracijo zagotovili pravilno merjenje obeh fizikalnih veličin.

Prvotno so za kalibracijo termoanalizatorja uporabljali čiste spojine, ki so pri določeni temperaturi začele termično razpadati. Predpostavili so, da je temperatura začetka termičnega razpada znana in so jo uporabili kot referenčno temperaturo. Začetne temperature razpada teh substanc pa so varirale zaradi vpliva raznovrstnih dejavnikov na potek termogravimetrične krivulje, zato se je ta metoda prenehala uporabljati. Dandanes uporabljamo predvsem dve kalibracijski tehniki: metodo na osnovi magnetnih standardov in metodo staljene žičke, ki sta v prispevku podrobneje opisani.

4 LITERATURA

- ¹A. R. McGhie, J. Chiu, P. G. Fair and R. L. Blaine, *Thermochim. Acta*, **67** (1983), 241
- ¹C. J. Keattch, *Talanta*, **14** (1967), 77
- ¹H. G. McAdie v: *Thermal Analysis*, Vol. 1, Academic Press, uredila R. F. Schwenker, Jr. and P. D. Garn, New York, 1969, 693
- ¹L. N. Stewart v: *Proc. 3rd Toronto Symp. Therm. Anal.*, urednik H. G. McAdie, Toronto, 1969, 205
- ¹S. D. Norem, M. J. O'Neill and A. P. Gray, *Thermochim. Acta*, **1** (1970), 29
- ¹P. K. Gallagher: *Thermogravimetry and Thermomagnetometry v: Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry (Volume 1)*, uredil P. K. Gallagher, Elsevier, Amsterdam 1998, 273