PŘÍSTROJ PRO KVANTITATIVNÍ DTA

JAROSLAV ROSICKÝ, SOŇA KMONÍČKOVÁ

Katedra anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Karlovy university, 128 40 Praha 2, Hlavova 1

Došlo dne 2. 10. 1975

Byl konstruován přístroj pro diferenční termickou analýzu, který umožňuje sledovat tepelné chování pevných i kapalných látek v teplotním oboru od 20 do 800 °C za standardních podmínek tak, aby bylo možno z termogramů DTA zjistit hodnoty změny entalpie ΔH. Ověření chodu přístroje bylo provedeno na řadě kalibračních látek, u kterých jsou hodnoty ΔH polymorfních přeměn a tání tabelovány.

ÚVOD

Obecná teorie diferenční termické analýzy, kterou publikovali v roce 1957 Sewel a Honeyborne [1], vychází z definice základní nulové linie, plochy efektu a vztahu mezi plochou a reakčním teplem příslušného děje. Je-li v systému dodržena konstantní rychlost relativně pomalého ohřevu, který umožňuje vytvoření zdánlivě rovnovážného stavu, lze vztah mezi plochou efektu S a reakčním teplem vyjádřit rovnicí [2]:

$$S = A \int_{t_2}^{t_3} \Delta T \, dt = \Delta Q,$$

kde A je přístrojová konstanta, určovaná experimentálně, ΔQ je teplo uvolněné nebo spotřebované při reakci, t_2 je čas počátku efektu a t_3 čas návratu systému do zdánlivě rovnovážného stavu. Pro vzorek obecného tvaru, charakterizovaný konstantou k, pak platí vztah:

$$S = \frac{\Delta H M_a}{k\lambda},$$

kde ΔH je reakční teplo, vztažené na hmotnostní jednotku aktivní části hmoty, M_a hmota aktivní části vzorku, konstanta k závislá na geometrickém uspořádání aparatury, λ koeficient tepelné vodivosti vzorku.

Zůstanou-li zachovány experimentální podmínky měření, lze tento vztah ještě zjednodušit [3]:

$$S = \frac{\Delta H M}{A}, \tag{1}$$

kde ΔH je reakční teplo [J . g^{-1}], M navážka zkoumané látky [g], přičemž se veškerá hmota zkoumané látky považuje za aktivní, S je plocha tepelného efektu [mm^2] a A přístrojová konstanta, někdy též nazývaná kalibrační faktor.

Platnost řady uvedených vztahů, které tvoří teoretický základ kvantitativní diferenční analýzy, je podmíněna přísným dodržováním experimentálních podmínek při měření (přenos tepla, rychlost ohřevu), kterým musí vyhovovat

každá individuálně zhotovená aparatura. Neshody v publikovaných výsledcích pramení převážně z nedodržení experimentálních podmínek; k objektivnímu posouzení rozdílů výsledků pak mnohdy chybí přesnější popis přístroje. Tento problém je jedním z náplně úkolů standardizační komise při ICTA, která také navrhla zásady pro zveřejňování výsledků z oboru termických metod [4]. Popis různých druhů aparatur s možností aplikace pro kvantitativní DTA je uveden v základních monografiích [2], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12].

Na druhé straně při sérii měření na přístroji téhož typu je nutno se stejnou důsledností zachovat experimentální podmínky, nutné ke kvantitativnímu vyhodnocení záznamu (navážka vzorku, geometrické uspořádání vzorku, rychlost ohřevu, průběh nulové linie apod.). Konstrukce přístroje popisovaného v této práci se snaží všem těmto podmínkám vyhovět.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Popis přístroje

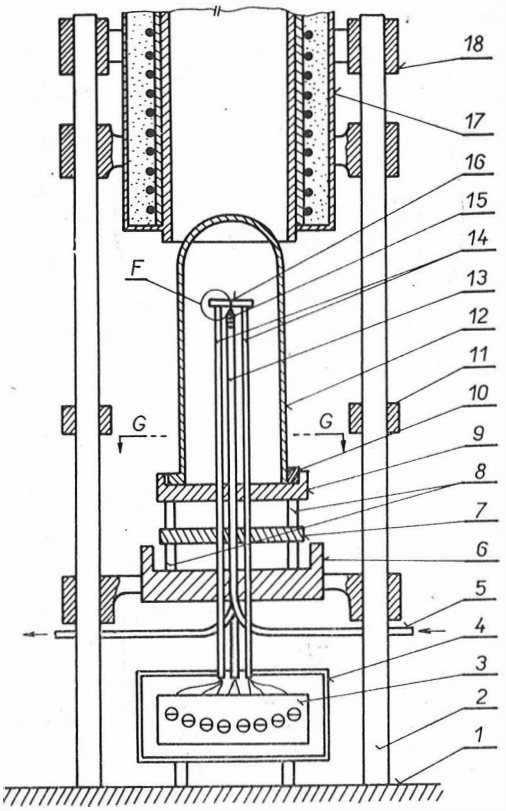
Při konstrukci jsme vycházeli ze zkušeností, získaných na přístroji, popsaném již dříve [13]; některé části přístroje se ukázaly zbytečné (např. vodní chlazení střední části měřicích hlavic, uložení srovnávacích spojů termoelektrických článků do Dewarovy nádoby aj.), jiným byla naopak věnována daleko větší pozornost (konstrukce vlastních měřicích hlavic, přivaření vodičů termoelektrických článků k platinovým miskám, tepelně vodivý kovový blok aj.).

Přístroj, popsaný v této práci, se skládá z těchto částí:

1. vlastního zařízení,
2. lineární programové jednotky,
3. registračního zařízení,
4. integrátoru.

Na obrázku 1 je znázorněno schéma vlastního přístroje. Skládá se ze základny, ke které jsou připevněny dvě vodicí tyče, spojené nahoře polokruhovým ramenem. Na vodicích tyčích je připevněn kovový kruh, nesoucí základnu pracovního prostoru, zhotovenou z AKV oceli. Základnou procházejí těsně keramické čtyřkapiláry s vodiči měřicích termoelektrických článků. Čtyřkapiláry jsou v horní části zakončeny blokem (AKV ocel) s měřicími hlavicemi. Ocelová základna je umístěna nad kovovým kruhem, od kterého je oddělena keramickými distančními kroužky a kruhem z tvrzeného azbestu. Toto zvýšení ocelové základny zajišťuje, že keramické čtyřkapiláry a jimi procházející vodiče termoelektrických článků jsou již ve své střední části udržovány na laboratorní teplotě. Pod ocelovou základnu ústí trubice pro přívod plynu, na kterou je nasazena upravená keramická dvojkapilára, zavádějící plyn do pracovního prostoru jedním jejím průchodem; zároveň je možno druhým průchodem dvojkapiláry odsávat plyny z pracovního prostoru. Ocelovou základnou dále prochází keramická čtyřkapilára, nesoucí pomocné termoelektrické články, které snímají okamžitou teplotu v pracovním prostoru; její hodnota má podřadný význam a bylo jí využito v prvé fázi ověřování funkce přístroje k zjištění teplotního gradientu mezi teplotou vzorku a teplotou v pracovním prostoru.

Pracovní prostor je kryt křemenným zvonem, který jednak zamezuje nežádoucímu proudění horkého vzduchu, jednak umožňuje měření v kontrolované atmosféře zaváděného plynu. Křemenný zvon dosedá zabroušenou plochou na povrch základny pracovního prostoru, čímž je realizováno uspokojivé těsnění pracovního prostoru. Stálá poloha křemenného zvonu vůči peci i měřicím hlavicím je zajištěna jednak třemi segmenty z tvrzeného azbestu, které jsou připevněny k ocelové základně, jednak třemi opěrkami, které zajišťují jeho centrické umístění.



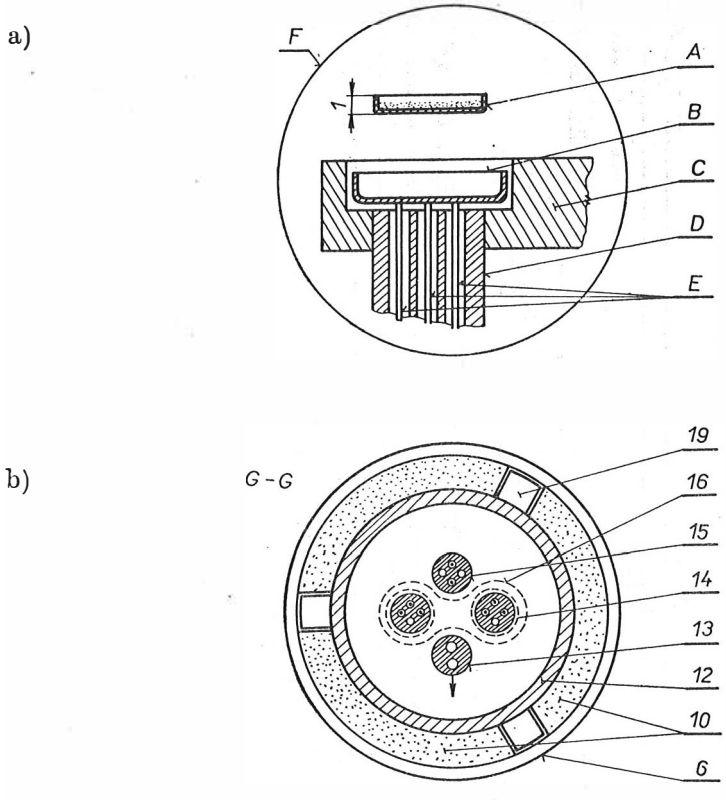
Obr. 1. Schéma vlastního přístroje;

1 — základna přístroje, 2 — vodicí tyče, 3 — svorkovnice, 4 — kovový kryt, 5 — trubice pro přívod plynu, 6 — kovový kruh, 7 — tepelně izolační kruh z tvrzeného azbestu, 8 — distanční kroužky, 9 — základna pracovního prostoru, 10 — segmenty z tvrzeného azbestu, 11 — zarážky na vodicích tyčích, 12 — křemenný zvon, 13 — keramická dvojkapilára pro přívod plynu, 14 — keramické čtyřkapiláry s měřicími termoelektrickými články, 15 — keramická čtyřkapilára s pomocnými termoelektrickými články, 16 — kovový blok s měřicími hlavicemi, 17 — pec, 18 — polokruhové rameno.

Termoelektrické články jsou vyvedeny na svorkovnici uvnitř kovového krytu, který je vhodně tepelně izolován vůči okolnímu prostoru (pěnový polystyrén) a zajišťuje tak udržování srovnávacích spojů termoelektrických článků na laboratorní teplotě.

Pec je posouvatelná po vodicích tyčích a zarážky vymezují její nastavení. Na vnitřní stěnu pece těsně přiléhá termoelektrický článek AuPd 40 — PtRh 10, ovládající lineární programovou jednotku. K dispozici byly dvě pece shodných parametrů s kantalovým vinutím.

Konstrukce měřicích hlavic je patrna z obr. 2 (detail *F*). Práškový nebo kapalný vzorek je umístěn v tenké vrstvě v misce o průměru 6,4 mm a výšce 1 mm, zhotovené z platinové fólie tloušťky 0,03 mm; vedle platiny lze použít i jiného materiálu, např. hliníku, mědi, stříbra nebo zlata. Maximální množství

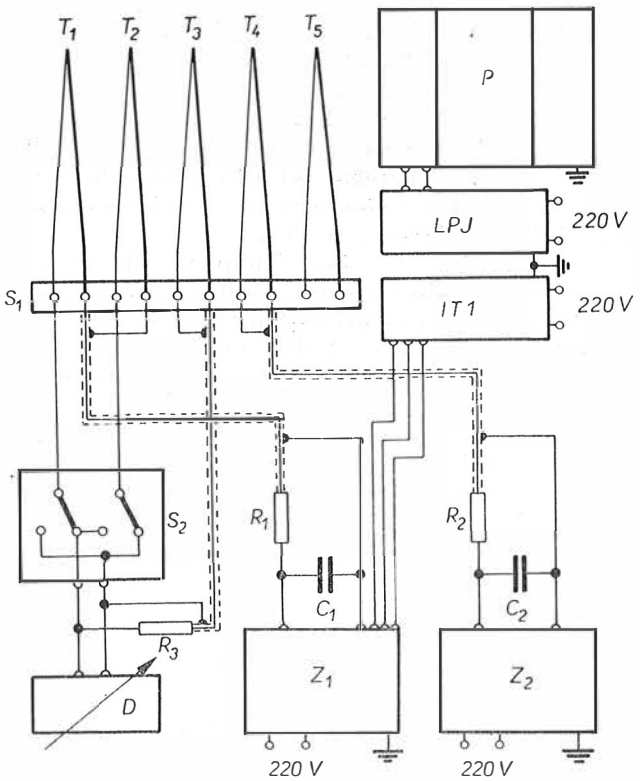


Obr. 2a. (Detail F z obr. 1.); A — miska se vzorkem, B — měřicí miska, C — tepelně vodivý blok, D — keramická čtyřkapilára, E — větve termoelektrických článků.
Obr. 2b. (Řez G — G z obr. 1.) 6 — kovový kruh, 10 — segmenty z tvrzeného azbestu, 12 — křemenný zvon, 13 — keramická dvojkapilára pro přívod plynu, 14 — keramické čtyřkapiláry s měřicími termoelektrickými články, 15 — keramická čtyřkapilára s pomocnými termoelektrickými články, 16 — kovový blok s měřicími hlavicemi, 19 — opěrky křemenného zvonu.

vzorku, umístitelné v misce, je kolem 50 mg. Práškový vzorek byl před měřením upěchován vždy stejným, definovaným tlakem. Miska se vzorkem dosedá celou plochou na stejně tvarovanou platinovou měřicí misku o průměru 7 mm a výšce 0,7 mm, k níž jsou plazmatem přivařeny větve termoelektrických článků AuPd 40, PtRh 10 a Pt (průměr 0,35 mm).

Na obrázku 2 (řez *G—G*) je zobrazen detail základny pracovního prostoru, ze kterého je patrno zvláště umístění měřicích hlavic a tepelně vodivého kovového bloku.

Na obrázku 3 je zakresleno elektrické schéma přístroje pro DTA. Jak bylo uvedeno shora, jsou ke každé z měřicích platinových misek připojeny tři větve termoelektrických článků (obr. 2, detail *F*), z nichž lze realizovat dva termoelektrické články AuPd 40 — PtRh 10 (T_1, T_2) a dva termoelektrické články



Obr. 3. Elektrické schéma přístroje pro DTA, T_1, T_2—diferenční termoelektrické články, S_1 — svorkovnice pro srovnávací spoje termoelektrických článků, R_1, R_2 — odpory 15 kΩ, C_1, C_2 — kondenzátory 32 μF, Z_1 — zapisovač pro ΔT, Z_2 — zapisovač pro vzrůst teploty, T_3 — termoelektrický článek k vyrovnávání základní nulové linie, T_4 — termoelektrický článek pro měření teploty ve vzorku, T_5 — termoelektrický článek pro měření teploty v referentním materiálu, S_2 — svorkovnice pro pólování termoelektrického článku T_3, D — odporová dekáda s nastavitelným odporem R_3, IT 1 — číslicový integrátor, LPJ — lineární programová jednotka, P — pec.

Pt — PtRh 10 (T_4, T_5). První dva uvedené jsou v diferenčním zapojení a slouží k zápisu ΔT, termoelektrický článek T_4 k měření teploty přímo ve vzorku. Snímač T_5 nebyl při měření používán, lze jím však měřit teplotu v referentním materiálu.

Na svorkovnici S_1 je dále vyveden termoelektrický článek T_3(Pt—PtRh 10), kterého lze využít k vyrovnání základní nulové linie v krajních případech,

kdy vlivem rozdílné tepelné vodivosti vzorku a referentního materiálu nedává její průběh možnost vyhodnotit s dostatečnou přesností plochu efektu.

Lineární programová jednotka je svojí podstatou proporcionální tyristorový regulátor. Je ovládán napěťovým vstupním signálem, získaným z termoelektrického článku, který doléhá na vnitřní stěnu pece. Signál z tohoto čidla se po zesílení operačním zesilovačem typu AS 101 porovnává s referenčním napětím, odvětvovaným na potenciometru, a je řídicím impulsem pro výkonový regulační tyristorový stupeň. Potenciometr je realizován aripotem s dvaceti odbočkami; je napojen na hřídel synchronního hodinového elektromotoru s osmirychlostní převodovou skříňkou. Paralelními odpory, připojenými na odbočky aripotu je dosaženo linearizace pro použitý typ termoelektrického článku. Změnou směru otáčení motorku je možno pracovat ve vzestupném i sestupném režimu. Regulátor je vybaven automatikou, která při dosažení předvolené teploty samočinně reverzuje směr chodu. Přístroj umožňuje volbu teplotního programu s rychlostí změny od 0,16 °C/min do 60 °C/min s linearitou, lepší než 2 %. Přístroj byl zhotoven na vývojovém pracovišti Přírodovědecké fakulty Karlovy university v Praze.

Registrační zařízení tvoří dva liniové kompenzační zapisovače typu EZ 2 pro zápis ΔT a teploty. Zapisovače umožňují pracovat v rozmezí napěťové citlivosti od 100 do 5000 μV, pro šíři zápisu 280 mm.

Číslicový integrátor IT 1 výrobce Laboratorní přístroje, n. p., Praha [14] byl připojen na zapisovač typu EZ 2, vybavený vysílacím potenciometrem o hodnotě 988 Ω. V integrátoru je zabudován stabilizovaný zdroj, kterým se uvedený vysílací potenciometr napájí. Vstupní signál vysílacího potenciometru je převeden na analogodigitální převodník, jehož výstup je připojen na dvě elektronické čítačové dekády a z nich přes koncové zesilovače na elektromechanické čítače. Vstupní signál je rovněž připojen na vypínací a povelový obvod. Vypínací obvod vypíná signál při dosažení tzv. oblasti necitlivosti, která je volitelná a povelový obvod dává příslušný povel pro nulování elektronických dekád. Integrátor pracuje s chybou 0,5 %.

Přídavné zařízení pro měření DTA v kontrolované atmosféře zaváděného inertního plynu se skládá z tlakové láhve (argon) a kapilárního průtokoměru.

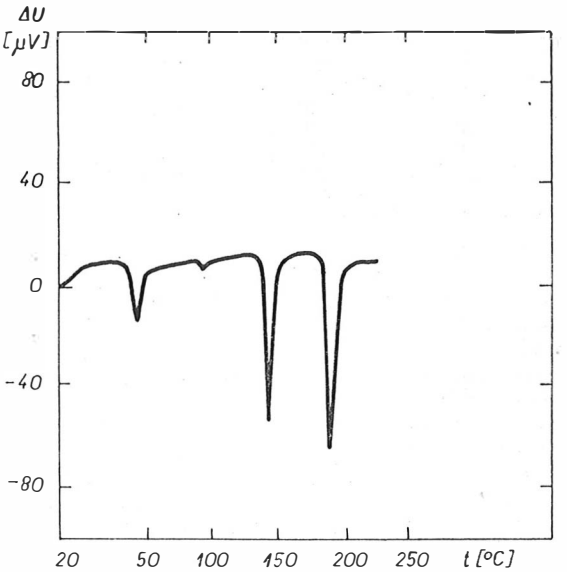
Ověření chodu přístroje na modelových látkách

Pro ověření chodu přístroje bylo nutno nejprve experimentálně stanovit podmínky měření, které pak byly zachovávány pro všechna měření látek modelových i látek zkoumaných. Jednou ze stěžejních podmínek pro kvantitativní vyhodnocení křivek DTA je průběh základní nulové linie. Asi po 20 teplotních cyklech ohřev—chladnutí v rozmezí teplot 20—800 °C byly na popisovaném přístroji odstraněny strukturní nehomogenity v místě svaru na měřicích hlavicích a došlo k vyrovnání zprvu kolísající základní nulové linie; její odchylka od ideální křivky pak již dále nepřesáhla 10 μV v teplotním oboru do 800 °C.

Citlivost zapisovačů EZ 2 byla 200 μV (pro záznam křivky ΔT), event. 5000 μV (pro záznam vzrůstu teploty) na šíři registračního papíru. Teplotní program byl jak pro měření ve statické atmosféře (vzduch), tak i pro měření v proudu zaváděného plynu (argon, 0,8 l/min) 5 °C/min. Standardní látkou, indikující dostatečnou koncentraci inertní atmosféry byl jodid nikelnatý [11].

Referentním materiálem byl práškový, čerstvě vyžíhaný oxid hlinitý pro chromatografii. Navážky látek, použitých pro kalibraci, byly v rozmezí 14—15 mg; shodné bylo i množství referentního materiálu. Všechny modelové látky měly stejnou zrnitost, danou prosevem dvěma síty o definovaném počtu ok, zaručeno bylo i stejné upěchování v misce.

Vlastní funkce přístroje byla ověřena na modelových pokusech s čistými látkami, které v teplotním oboru 20°—800 °C vykazují polymorfní přeměny, popř. tají. Ukázka termogramu DTA jedné z modelových látek je na obr. 4. Z křivek DTA těchto látek byly zjištěny teploty efektů a jejich plochy. Vzhle-



Obr. 4. Termogram DTA dusičnanu amonného.

dem k tomu, že lineární programová jednotka umožňuje pracovat ve vzestupém i sestupném režimu cyklování, bylo možno měřit křivky DTA při programovaném ohřevu i chladnutí. Látky, použité k teplotní kalibraci ve statické atmosféře i v proudu inertního plynu, jsou spolu s tabelovanými hodnotami teplot příslušných efektů uvedeny v tabulce I. Teplota příslušného efektu byla z křivky určena jako průsečík základní nulové linie a sestupné větve endotermického efektu. Na základě těchto hodnot byly sestrojeny kalibrační křivky pro podmínky statické i dynamické atmosféry v souřadnicích teplota (°C) — výchylka zapisovače (μV) pro záznam vzrůstu teploty.

Plochy tepelných efektů na křivkách DTA byly registrovány integrátorem. Z velikostí ploch efektů, tabelovaných hodnot změn entalpií a známých navážek látek byly podle rovnice (1) vypočteny z některých modelových látek příslušné přístrojové konstanty. Ověření reprodukovatelnosti měření na základě vypočtených přístrojových konstant ze tří paralelních stanovení bylo provedeno u šesti tepelných efektů čtyř modelových látek (kyselina palmitová, dusičnan amonný, dusičnan draselný a dusičnan sodný); odchylky od aritme-

Tabulka I

Modelové látky pro měření ve statické atmosféře a v proudu inertního plynu

Látka	Děj	Teplota [°C]	ΔH [J . g^{-1}]	A [J . mm^{-2}] . 10^{-4}	
				a	b
NH_4NO_3	P	32			
kyselina palmitová	T	62	213,5	13,8	14,2
kyselina benzoová	T	122			
NH_4NO_3	P	125	51,8	11,8	12,2
KNO_3	P	128	54,3	12,0	11,8
$AgNO_3$	P	160			
NH_4NO_3	T	170	67,8	11,1	14,1
$AgNO_3$	T	210			
$NaNO_3$	T	314		13,5	12,9
KNO_3	T	334	102,3	14,3	13,6
Ag_2SO_4	T	430			
α-SiO_2	P	573			
K_2SO_4	P	583			
KCl	T	770			

Vysvětlivky: P — polymorfní přeměna
T — tání
ΔH — tabelovaná hodnota změny enthalpie
A — kalibrační faktor
a — měření ve statické atmosféře
b — měření v proudu inertního plynu

Průměrný kalibrační faktor pro měření ve statické atmosféře $A_a = 12{,}5 \cdot 10^{-4}$ J . mm^{-2}.
Průměrný kalibrační faktor pro měření v proudu inertního plynu $A_b = 13{,}6 \cdot 10^{-4}$ J . mm^{-2}.
Hodnoty změn entalpií ΔH jsou v literatuře uvedeny v jednotkách [kcal/g]; byly přepočteny podle vztahu 1 kcal = 4,187 kJ.

tického průměru nepřesáhly 3 %, většinou se pohybovaly v rozmezí 1,5—2 %. Obdobně byla zjištěna, jako průměr tří stanovení, přístrojová konstanta za podmínek dynamické inertní atmosféry.

DISKUSE

Popsaný přístroj je konstruován pro práci s pevnými i kapalnými vzorky; množství látek, použitých k měření, se pohybuje v rozmezí, které je doporučeno Standardizační komisí při ICTA. Rovněž špičkové, komerčně vyráběné přístroje (Du Pont, Perkin-Elmer, Mettler) pracují v tomto rozmezí návažek a obdobná je i geometrie vzorku.

Splněním experimentálních faktorů, které zásadně ovlivňují průběh křivek DTA, se stal přístroj schopným kvantitativní aplikace. V popisovaném přístroji jsou veškerá termoelektrická čidla zhotovena svařováním plazmatem. Tato metoda spojování větví termoelektrických článků je pro účely DTA mnohem výhodnější, než mikrobodovací technika, použitá dříve [13]. Při svařování plazmatem se jednak vytvoří z metalografického hlediska naprosto čistý svar, jednak dochází k místnímu roztavení materiálu, což se projeví ve zvýšené mechanické a tepelné odolnosti měřicího spoje termoelektrického

článku. Ukázalo se však, že průběh základní nulové linie je ovlivňován pravděpodobně strukturní nehomogenitou v místě svaru, ať již je tento zhotoven jakýmkoliv způsobem. Je proto vždy nutné, provést tepelné cyklování, při kterém se materiál v místě svaru metalograficky homogenizuje.

Probíhá-li v látce během ohřevu tepelně zabarvená reverzibilní reakce, při které se nemění hmotnost látky, lze vypočítat průměrnou velikost plochy efektu z křivek, získaných při ohřevu a následném chladnutí (tyto cykly lze i několikrát opakovat). Průměrná velikost plochy efektu se dá považovat za hodnotu přesnější, než je plocha, zjištěná při pouhém ohřevu. Některé komerčně vyráběné přístroje pro DTA mají vestavěn program pro cyklování.

Integrátor typu IT 1, konstruovaný výrobcem původně pro účely plynové chromatografie [14], je vhodný při popsaném uspořádání i pro kvantitativní vyhodnocení křivek DTA. Na předběžných ověřovacích měřeních bylo zjištěno, že integrátor poskytuje nejméně o řád přesnější výsledky, než lze dosáhnout metodami empirické integrace (planimetrování, popř. vážení fotograficky zvětšené plochy). Integrátor však poskytuje přesné údaje pouze v tom případě, když bod počátku tepelného efektu a bod jeho konce leží v nulovém pásmu integrátoru. Uvedené podmínky byly pro všechna měření v této práci dodrženy; je však zřejmé, že faktory, ovlivňující průběh základní nulové linie jsou z hlediska konstrukce přístroje pro kvantitativní vynodnocení křivek DTA dominující.

Autoři děkují doc. dr. M. Ebertovi, CSc., za cenné připomínky i zájem, který věnoval této práci, a RNDr. M. Smíškovi a M. Duškovi za zhotovení lineární programové jednotky.

Literatura

[1] Sewel E. C., Honeyborne D. B.: *The Differential Thermal Investigation of Clays*, str. 65., Mineralogical Society, London 1957.
[2] Blažek A.: *Termická analýza*, str. 122, SNTL, Praha 1972.
[3] Šesták J., Bergreen G.: Chem. Listy *80*, 695 1970.
[4] Wiedemann H. G.: Z. Anal. Chem. *231*, 35 1967.
[5] Smothers W. I., Yao Chiang M. S.: *Differential Thermal Analysis*, Theory and Practics. Chemical Publishing Co., New York 1958.
[6] Garn P. D.: *Thermoanalytical Methods of Investigation*. Academic Press, New York, London 1965.
[7] Mackenzie R. C.: *Differential Thermal Investigation of Clays*. Mineralogical Society. London 1957.
[8] Wendlandt W. W.: *Thermal Methods of Analysis*. Interscience Publishers. New York 1964.
[9] Pilojan G. O.: *Vvedenije v teoriu termičeskogo analyza*. Izdatelstvo AN SSSR, Moskva 1963.
[10] Smothers W. I., Yao Chiang M. S.: *Handbook of Differential Thermal Analysis*. Chemical Publishing Comp., New York 1966.
[11] Schultze D.: *Differential Thermoanalyse*. VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969.
[12] Mackenzie R. C.: *Differential Thermal Analysis*. Academic Press, London, New York 1970.
[13] Rosický J.: Silikáty *12*, 295 1968.
[14] Technické podmínky: Integrátor IT 1, Laboratorní přístroje n. p., Praha 1971.

ПРИБОР ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ДТА

Ярослав Росицки, Соня Кмоничкова

Кафедра неорганической химии факультета естественных наук Карлова университета, Прага

С помощью приводимого прибора можно исследовать термическое поведение твердых и жидких веществ в статической среде или в контролируемой среде подводимого газа в пределах температур 20—800 °C. Полная установка, состоящая из прибора (см. рис. 1), линейной единицы программирования для циклического повторения температуры (нагревание — охлаждение), цифрового интегратора для записи величины, соответствующей поверхности термического эффекта на кривой ДТА и регистрирующих установок (компенсационные регистрирующие приборы), предназначена для определения изменений энтальпии ΔH, вызванных полиморфными превращениями и плавлением исследуемых веществ. Измеряющая головка (рис. 2) состоит из платиновых чашек диаметром в 7 мм, к которым подключены проводники термоэлектрических элементов Pt, PtRh 10 и AuPd 40, предназначенных как для дифференциального включения, так и для определения имеющейся температуры пробы. В измеряющие головки полагают формируемые одинаковым образом чашки с пробой и референтным веществом; максимальное количество пробы составляет около 50 мг. Константа прибора и кривая калибрации температуры были установлены на основании шести термических эффектов четырех модельных веществ.

Рис. 1. Схема прибора; 1 — основание прибора, 2 — направляющие стержни, 3 — клеммная сборка, 4 — металлическое покрытие, 5 — трубка для подводки газа, 6 — металлическое кольцо, 7 — термически изолирующие кольцо из упрочненного авеста, 8 — установочные кольца, 9 — база рабочего пространства, 10 — сегменты из упрочненного азбеста, 11 — упоры на направляющих стержнях, 12 — кварцевый колокол, 13 — керамический двойной капиляр для подводки газа, 14 — керамический четырехкапиляр с измеряющими термоэлектрическими элементами, 15 — керамический четырехкапиляр с подсобными термоэлектрическими элементами, 16 — металлический блок с измеряющими головками, 17 — печь, 18 — полукруглая консоль.

Рис. 2a. (деталь F из рис. 1);
A — чашка с пробой, B — измерительная чашка, C — теплопроводный блок, D — керамический четырехкапиляр, E — ветви термоэлектрических элементов.

Рис. 2b. (сечение G—G из рис. 1);
6 — металлическое кольцо, 10 — сегменты из упрочненного азбеста, 12 — кварцевый колокол, 13 — керамический двухкапиляр для подводки газа, 14 — керамические четырехкапиляры с измеряющими термоэлектрическими элементами, 15 — керамический четырехкапиляр с подсобными термоэлектрическими элементами, 16 — металлический блок с измерительными головками, 19 — опоры кварцевого колокола.

Рис. 3. Электрическая схема прибора для ДТ
T_1, T_2 — дифференциальные термоэлектрические элементы, S_1 — клеммная сборка для сравнивающих связей термоелектрических элементов, R_1, R_2 — сопротивления 15 kΩ, C_1, C_2 — конденсаторы 32 μF, Z_1 — регистратор для ΔT, Z_2 — регистратор гля роста температуры, T_3 — термоэлектрический елемент для выравнивания основной нулевой линии, T_4 — термоэлектрический элемент для исмрения температуры в пробе, T_5 — термоэлектрическнй элемент для измерения температуны в референтном материале, S_2 — клемная сборка для поляризации термоэлектрического элемента T_3, D — декада с магазином с регулируемым сопротивлением R_3, I T 1 — цифровой интегратор, LPJ — линейная единица программирования, P — печь.

Рис. 4. Термограмма ДТА азотнокислого аммония.

APPARATUS FOR QUANTITATIVE DTA

Jaroslav Rosický, Soňa Kmoníčková

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciencec, Charles University, Praque

A DTA apparatus is described which allows to follow the thermal behaviour of solids as well as liquids in a static or controlled atmosphere of a gas, whithin the of solids temperature range of 20 to 800 °C. The complete equipment, comprising the apparatus proper (Fig. 1), a linear program unit permitting temperature cycling (heating—cooling), a digital integrator which records the value corresponding to the area of the thermal effect on the DTA curve, and recording equipment (compensating line recorder) was designed to determine enthalpy changes ΔH of polymorphous changes and melting.

The sample holders (Fig. 2) consist of dia. 7 mm platinum dishes to which are connected the conductors of Pt/PtRh 10 and AuPd40 thermocouples, serving for differential connection as well as the scanning of sample temperature. Identical dishes containing the substance to be measured and a reference substance are placed in the sample holders; the maximum sample charge is about 50 mg. The instrument constant and the standard temperature curve were determined according to six thermal effects of four model substances.

Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus;
1 — apparatus base; 2 — guide rods; 3 — terminal plate; 4 — metal cover, 5 — gas supply tube, 6 — metal ring, 7 — thermally insulating asbestos ring, 8 — distance rings, 9 — working space base, 10 — asbestos segments, 11 — stops on guide rods, 12 — quartz bell, 13 — ceramic twin capillaty for gas supply, 14 — ceramic quadruple capillaries with measuring thermocpouples, 15 — ceramic twin capillary with auxiliary thermocouples, 16 — metal block with sample holders, 17 — furnace, 18 — semicircular arm.

Fig. 2a (Detail F from Fig. 1).
A — dish with sample, B — measuring dish, C — thermally conductive block, D — ceramic quadruple capillary, E — thermocouple branches.

Fig. 2b (Sectional view G — G from Fig. 1);
6 — metal ring, 10 — asbestos segments, 12 — quartz bell, 13 — ceramic twin capillary for gas supply, 14 — ceramic quadruple capillary with measuring thermocouples, 15 — cerami· quadruple capillary with auxiliary thermocouples, 16 — metal block with sample holders, 19 — supports for quartz bell.

Fig. 3. Electric wiring diagram of the DTA apparatus;
T_1, T_2 — differential thermocouples, S_1 — terminal plate for comparison thermocouple joints, R_1, R_2 — resistors 15 kΩ, C_1, C_2 — capacitors 32 μF, Z_1 — T recorder, Z_2 — recorder for temperature increase, T_3 — thermocouple for levelling the base zero line, T_4 — thermocouple for measuring temperature inside the sample, T_5 — thermocouple for measuring temperature in standard sample, S_2 — terminal block for pole adjustment of thermocouple T_3, D — resistor decade with adjustable resistor R_3, IT 1 — digital integrator, LPJ — linear program unit, P — furnace.

Fig. 4. DTA thermogram of ammonium nitrate.