



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204377
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
G 01 K 7/02//
G 01 N 25/32

(22) Přihlášeno 20 11 78
(21) (PV 7536-78)

(40) Zveřejněno 31 07 80

(45) Vydáno 30 03 82

(75)

Autor vynálezu

JERMAN ZDENĚK ing. CSc., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob snímání teplot při diferenční termické analýze

Vynález se týká způsobu snímání teplot při diferenční termické analýze.

Diferenční termická analýza v dosavadní úpravě je založena na měření rozdílu teplot zkoumaného vzorku a vzorku standardního při programově řízeném, zpravidla lineárním růstu teploty pece, která se snímá ve volném prostoru pece. Standardní vzorek se volí takový, který v daném teplotním intervalu neprodělává žádné fázové přeměny. K tomuto účelu se často používá oxid hlinitý. Oba vzorky, zkoumaný a standardní, se umísťují do oddělených nádobek, zpravidla kelímků nebo misek z platiny či korundu. Teplota vzorku se snímá v jednom místě, zpravidla uvnitř vzorku.

Nevýhodou této metody mezi jiným je, že snímaná teplota vzorku není průměrnou teplotou vzorku, neboť mezi teplotou povrchu a vnitřku jsou velké rozdíly, které v době kdy ve vzorku probíhají endotermní reakce, dosahují i několika desítek stupňů. Záznam z diferenční termické analýzy je navíc často proměnný i v oblasti, kde žádné tepelné zabarvení pochody neprobíhají. Tato chyba je patrně zaviněna a ovlivňována rozdíly ve specifickém teple původního vzorku, produktů tepelného rozkladu a standardu. Kvantitativní vyhodnocování entalpických změn příslušejících k efektům na křivkách diferenční termic-

ké analýzy, je z těchto křivek velmi obtížné a nepřesné. Čidlo, snímající teplotu pece a řídicí program ohřevu nesnímá ve skutečnosti teplotu topného povrchu pece, takže podmínky pro sdílení tepla mezi nádobkou se vzorkem a pecí nejsou u dosavadního způsobu definovány.

Podstatně přesnějším se jeví způsob snímání teplot podle předkládaného vynálezu. Předmětem vynálezu je způsob snímání teplot při diferenční termické analýze pevných vzorků, jehož podstata spočívá v tom, že se v závislosti na čase snímá vlastní teplota tepelného zdroje, například povrchu pece, teplota povrchu vzorku nebo nádobky se vzorkem a rozdíl teploty na povrchu vzorku nebo nádobky se vzorkem a uvnitř vzorku, přičemž časový průběh rozdílu teplot na povrchu a uvnitř vzorku indikuje výskyt entalpických změn vzorku v průběhu jeho ohřevu a časový záznam teploty tepelného zdroje a teploty povrchu vzorku nebo nádobky se vzorkem slouží pro výpočet velikosti entalpických změn ohřivaného vzorku a případně pro vyhodnocování reakčních rychlostí.

Podle doporučeného názvosloví je záznam diferenční termické analýzy — dále označován jako DTA — chápán jako záznam rozdílu teploty vzorku a standardu, protože jiný diferenční záznam nebyl dosud znám. I když způ-

sob snímání teplot podle vynálezu vede k novému diferenčnímu záznamu, je i tento záznam označován jako DTA a metoda označována jako diferenční termická analýza.

Měření prováděná způsobem podle vynálezu jsou velmi dobře reprodukovatelná, záznam DTA dostatečně citlivě indikuje i pomalu probíhající pochody, je umožněn výpočet entalpických změn vzorků, vyhodnocování kinetiky rozkladných reakcí a v každém okamžiku je možno určit průměrnou teplotu vzorku, což znamená, že údaj o teplotě vzorku je přesnější než u dosud známých metod.

Základní části zařízení k provádění způsobu tvoří pec, nádobka pro vzorek s dvěma termočlánky, regulační zařízení umožňující nastavit a udržovat určitou teplotu pece a měřicí a registrační přístroje. Velká hmotnost a dobrá tepelná vodivost tělesa pece zajišťují rovnoměrnost teploty uvnitř pece. Nádobka pro vzorek je uložena zpravidla horizontálně a v její krajní části je podélný výřez pro vsypání vzorku. Nádobka je upevněna ve stojanu a zasahují do ní rovnoběžně dva termočlánky, uložené nad sebou tak, že spodní prochází středem nádoby a horní těsně pod stěnou nádoby. Svary obou termočlánků jsou stejně hluboko v nádobce a uprostřed délky podélného výřezu pro vsypání vzorku. Nádobka se vzorkem a s oběma termočlánky se na počátku měření zasune do pece, vyhřáté na požadovanou teplotu a udržované v průběhu měření na této konstantní teplotě. Za těchto, z hlediska teploty pece izotermních podmínek se zaznamenává časová závislost teplotního rozdílu mezi povrchem vzorku a vnitřkem vzorku.

Způsob podle vynálezu může být ovšem prováděn i v jiných aparaturních uspořádáních. Pec i nádobka se vzorkem mohou být například uloženy i vertikálně, což by umožnilo současné sledování hmotnosti vzorku během ohřevu. Rovněž tak může být způsob podle vynálezu prováděn i při zvyšování teploty pece, případně při kombinaci konstantní teploty pece s rostoucí teplotou pece.

Příklad provedení

Těleso pece bylo tvořeno hliníkovým válcem o délce 350 mm, vnějším průměru 80 mm a s podélným otvorem uprostřed o průměru 25 mm, který tvořil vnitřní prostor pece. Hliníkový válec byl opatřen odporovým vinutím, které bylo zapojeno přes regulační transformátor s příkonem přibližně 800 W. Teplota byla řízena systémem zapnuto – vypnuto termočlánkem železo – konstantan, zapuštěným do excentricky umístěného podélného otvoru v hliníkové stěně a spojeného s regulátorem.

Nádobku pro vzorek tvořila zkumavka ze skla Simax o délce 180 mm, vnitřním průměru 9 mm a vnějším 10 mm. Od konce zkumavky (dna) byl vyříznut otvor o délce 45 mm a šířce 3 mm. Zkumavka byla nasunuta na dva rovnoběžné termočlánky Pt/Pt-Rh a upevněna ve stojanu. Podélným otvorem bylo do zkumavky nasypáno 3,1 g pentahydrátu síranu měďnatého o velikosti krystalků pod 1,4 mm. Délka náplně vzorku byla nahoře 45 mm, dole 60 mm, povrch vzorku 14,8 cm². Zkumavka byla zasunuta do pece o teplotě $T_0 = 587$ K a v čase byly zaznamenávány tyto veličiny: rozdíl teplot ΔT , teploty T_1 povrchu vzorku, a teploty T_2 uvnitř vzorku, teplota T_0 pece a teplota T_1 . Po ukončení ohřevu byla zkumavka vyjmuta z pece a po vychladnutí bylo měření opakováno s rozloženým vzorkem.

Výsledky měření a výpočtů jsou na příloženém obrázku, kde jsou v časové závislosti graficky znázorněny rozdíl teplot ΔT , teplota T_1 , tepelný tok q a poměr množství tepla η .

Na grafickém záznamu rozdílu teplot ΔT mají místa označená čísly 1 až 5 následující význam: 1 – zdánlivý efekt na začátku ohřevu, vyvolaný vyrovnáváním teploty T_1 a T_2 , který v zápětí navazuje na tepelný rozklad, protože se záznam nevrátil do těsné blízkosti nuly. 2 – skrytý efekt, naznačující možnost přechodného vzniku tetrahydrátu. 3 – efekt, indikující ztrátu druhé molekuly vody a vznik trihydrátu. 4 – efekt indikující ztrátu dvou molekul vody a vznik monohydrátu. 5 – efekt, indikující dehydrataci monohydrátu.

Na základě známých zákonů o sdílení tepla byla vypočtena časová závislost tepelného toku q spotřebovávaného pro tepelný rozklad vzorku. Bylo k tomu použito hodnot teplot T_0 a T_1 pro první i opakovaný ohřev. Z velikosti celkové plochy vymezené křivkou tepelného toku q a časovou souřadnicí, byla vypočtena celková změna entalpie doprovázející dehydrataci pentahydrátu na bezvodý síran měďnatý ve výši 283 kJ/mol ve srovnání s vypočtenou změnou reakční entalpie $\Delta H_{298}^\circ = 270,5$ kJ/mol.

Jelikož tepelný tok q je funkcí reakční rychlosti, bylo možno sestavit časovou závislost poměru množství tepla η spotřebovaného v určité době k celkovému množství tepla spotřebovanému na tepelný rozklad. V případě jednoduchých rozkladných reakcí je poměr množství tepla η zároveň stupněm zreagování. V daném případě nejsou všechny dehydratační kroky stejně tepelně zabarveny a proto zde poměr množství tepla η neodpovídá přesně stupni zreagování.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob snímání teplot při diferenční termické analýze pevných vzorků vyznačený tím, že se v závislosti na čase snímá vlastní teplota (T_0) tepelného zdroje, například povrchu pece, teplota (T_1) povrchu vzorku nebo

nádoby se vzorkem a rozdíl teploty (ΔT) na povrchu vzorku nebo nádoby se vzorkem a uvnitř vzorku, přičemž časový průběh rozdílu teplot (ΔT) na povrchu a uvnitř vzorku indikuje výskyt entalpických změn vzorku

v průběhu jeho ohřevu a časový záznam teploty (T_0) tepelného zdroje a teploty (T_1) povrchu vzorku nebo nádoby se vzorkem slou-

ží pro výpočet velikosti entalpických změn ohřívaného vzorku a případně pro vyhodnocování reakčních rychlostí.

1 výkres

