

4. Diferenční termická analýza (DTA) a diferenční scanovací kalorimetrie (DSC)

4.1. Základní princip metody DTA

Diferenční termická analýza (DTA) je dynamická tepelně analytická metoda, při níž se sledují teplotní efekty zkoumaného vzorku, spojené s jeho fyzikálními nebo chemickými změnami při jeho plynulém, lineárním ohřevu nebo ochlazování. Touto metodou se měří teplotní rozdíly mezi zkoumaným a srovnávacím (indiferentním) vzorkem, vznikající při jejich současném ohřevu, který je lineární funkcí času. Zatím co teplota vzorku srovnávacího sleduje zvolený teplotní program, teplota zkoumaného vzorku podléhá změnám, které jsou obrazem fyzikálních a chemických přeměn, jenž v něm probíhají.

Grafický záznam závislosti rozdílu teplot obou vzorků na lineárně rostoucí nebo klesající teplotě systému vykazuje pak ostrá snížení nebo zvýšení sledovaných teplotních rozdílů podle toho, zda se při probíhající přeměně spotřebovává nebo uvolňuje teplo.

Metoda je tedy založena na měření teplotních rozdílů mezi skutečnou teplotou zkoumaného vzorku a teplotou definovanou zvoleným teplotním programem. Touto metodou lze postihnout všechny fyzikální nebo chemické změny hmoty, provázené změnou entalpie, která se projevuje jak změnou endotermní nebo exotermní. Mohou to být fázové přeměny prvního a druhého řádu i chemické reakce různého typu.

Praxe termické analýzy ukázala, že z pouhého teplotního efektu nelze nic vyvodit o druhu probíhající přeměny ani o tom, zda jde o fázovou přeměnu nebo o chemickou reakci a zda tato změna probíhá v jednom nebo několika stupních. Druh a mechanismus zaregistrované přeměny lze analyzovat teprve dalšími fyzikálně-chemickými metodami.

Metoda má úzký vztah k metodě kalorimetrické. Rozdíl je však v tom, že při kalorimetrické metodě se tepelné zabarvení sledované změny, probíhající při určité teplotě, určuje ze statických podmínek, kdežto při metodě DTA jde o podmínky dynamické. Je také třeba upozornit na to, že pokud jde o dosažení souladu mezi skutečnou teplotou ohřívání vzorku a teplotou naprogramovanou, je mezi metodou DTA a ostatními termoanalytickými metodami zásadní rozdíl. Zatím co např. u termogravimetrie nebo dilatometrie sledujeme danou vlastnost hmoty (hmotnost, objem apod.) v závislosti na teplotě, jejíž přesné měření v souladu se zvoleným teplotním programem, je podmínkou správného měření, u DTA je vznik teplotního rozdílu mezi teplotou zkoumaného vzorku a teplotního programu (tedy referenčního vzorku) nezbytnou podmínkou pro vznik měřeného teplotního efektu.

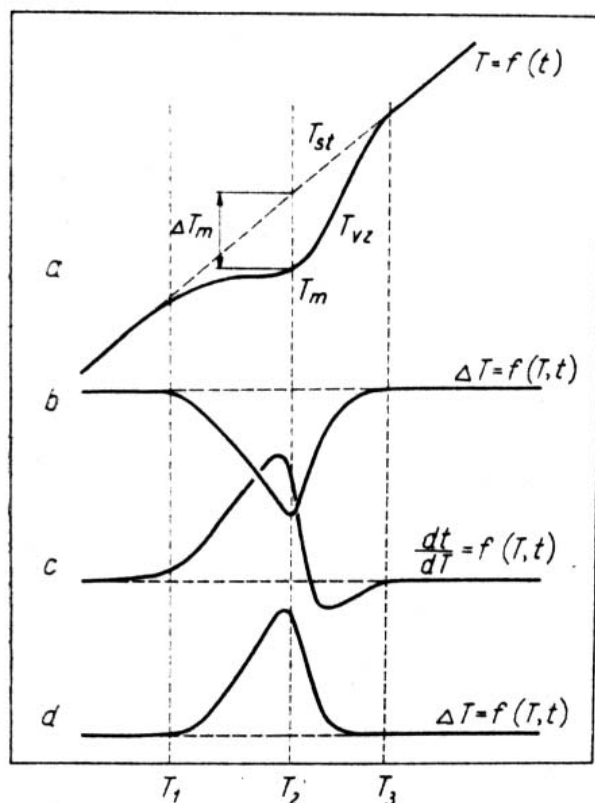
U metody DTA se stává teplota vzorku v průběhu reakce v zásadě nekontrolovatelnou a teplotní efekt nevykazuje definovanou závislost na stupni přeměny. To do značné míry znesnadňuje vyhodnocování kinetických dat z DTA křivek.

Vznik metody DTA je spojen s objevem termoelektrického článku, který usnadňuje přesné měření teploty. V roce 1878 Le Chatelier použil termoelektrických článků a fotografické registrace jejich měnicích ke studiu minerálních látek při ohřevu tak, že sledoval přímo teplotu vzorku při jeho ohřívání a ochlazování. O zdokonalení této metody se zasloužil především Roberts-Austen, který ji poprvé modifikoval na metodu diferenciální.

DTA je metoda dynamická a nedochází při ní k ustalování rovnovážných podmínek, takže ani teploty přeměn a reakcí touto cestou zjištěné, nemusí odpovídat termodynamickým rovnovážným teplotám. Poloha jednotlivých teplotních efektů na teplotní ose je za daných experimentálních podmínek charakteristická pro sledovanou látku a může sloužit k jejich identifikaci.

Energetické změny, k nimž dochází při ohřevu nebo ochlazování vzorku, lze měřit různými metodami, lišícími se od sebe způsobem, kterým se zaznamenává teplota vzorku. Nejčastěji používané metody jsou:

(a) Přímý záznam křivky ohřevu a ochlazování. Spočívá v přímém měření a zápisu teploty vzorku, který je vystaven plynulému ohřevu nebo ochlazování při známém lineárním teplotním programu. Jak plyne z obrázku 1 je tato teplota funkcí času $T = f(t)$ a do okamžiku, kdy sledovaný vzorek nepodléhá změně, má uvedená křivka tvar přímky. Její směrnice odpovídá rychlosti ohřevu a je konstantní $\{f'(t) = \text{konstanta}\}$. V okamžiku, kdy dochází ve vztahu ke změně provázené exotermním nebo endotermním efektem, se tvar křivky mění a směrnice tečny nabývá odlišné hodnoty.



Obr. 1: Křivky získané základními metodami termické analýzy

- a) Křivka přímého ohřevu $T = f(t)$
- b) Derivovaná křivka přímého ohřevu $\Delta T = f(T, t)$
- c) Inverzní křivka rychlosti ohřevu $\frac{dt}{dT} = f(T, t)$
- d) Diferenční termická křivka $\Delta T = f(T, t)$

kde

T_1 je teplota počátku efektu

T_2 je maximální teplotní difference

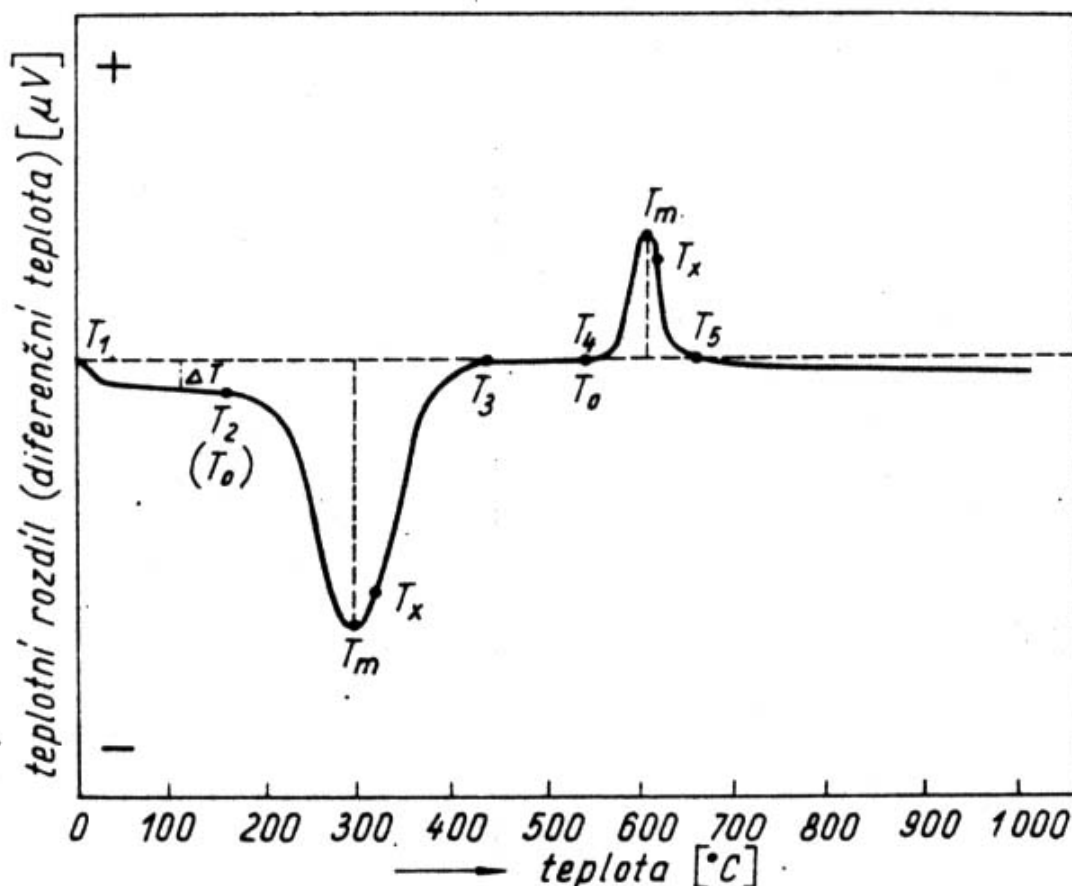
T_3 je teplotní difference s nulovou linií

(b) Záznam inverzní křivky rychlosti. Spočívá v záznamu času potřebného pro vzrůst nebo pokles teploty vzorku o stálý přírůstek teploty např. o 1 K. Křivka je dána vztahem $dt/dT = f(T, t)$. Křivka tohoto typu je na obrázku 1.

(c) Záznam diferenčně termické křivky. Spočívá v plynulé registraci rozdílu teplot zkoumaného systému a tepelně inertního (referenčního) systému. Experimentální postup spočívá v ohřívání nebo ochlazování obou vzorků současně za stejných podmínek, při současném plynulém zaznamenávání teplotního rozdílu mezi oběma vzorky a okolní teploty systému

Každá chemická reakce nebo fyzikální změna může vytvořit na křivce DTA teplotní efekt nazývaný pík, ze kterého je možno za vhodných podmínek usuzovat na teplotu probíhající přeměny, na její reakční teplo i na rychlost probíhajícího procesu. Odvození charakteristik pro vyhodnocování křivky DTA je patrné z obrázku 2, kde je schematicky znázorněna idealizovaná křivka DTA. Od počáteční teploty T_1 až do teploty T_2 nedochází k reakci. Rozdíl teplot obou termoelektrických článků (ΔT) je při tom nulový. V okamžiku T_2 je rychlost reakce, která nastala již před touto teplotou, tak veliká, že se začíná projevovat endotermním efektem, který dosahuje maximálního rozdílu ($-\Delta T_{max}$) v bodě T_m . Tento bod není z hlediska fyzikálně chemického významný, neboť jeho poloha na teplotní ose závisí na teplotní vodivosti vzorku, na rychlosti, jakou je v důsledku probíhající přeměny teplo absorbováno, a na celkovém uspořádání nosičů vzorků. Reakce probíhá dále až k bodu T_x ,

v bodě T_3 vzorek dosáhl opět stejné teploty jako inertní materiál ($\Delta T = 0$). Obdobným způsobem lze vyhodnotit i následující exotermní efekt. Touto analýzou křivky DTA můžeme poměrně snadno získat základní představu o kvalitě a kvantitě sledovaného děje.



Obr. 2.: Modelová křivka DTA (idealizovaná)

T_1 je teplota počátku záznamu, T_2 charakterizuje teplotu počátku odklonu křivky od nulové linie, T_m je teplota píku (maximum nebo minimum efektu), T_x je teplota ukončení přeměny, T_3 je teplota návratu k nulové linii a T_4 je charakteristická teplota počátku exotermického procesu.

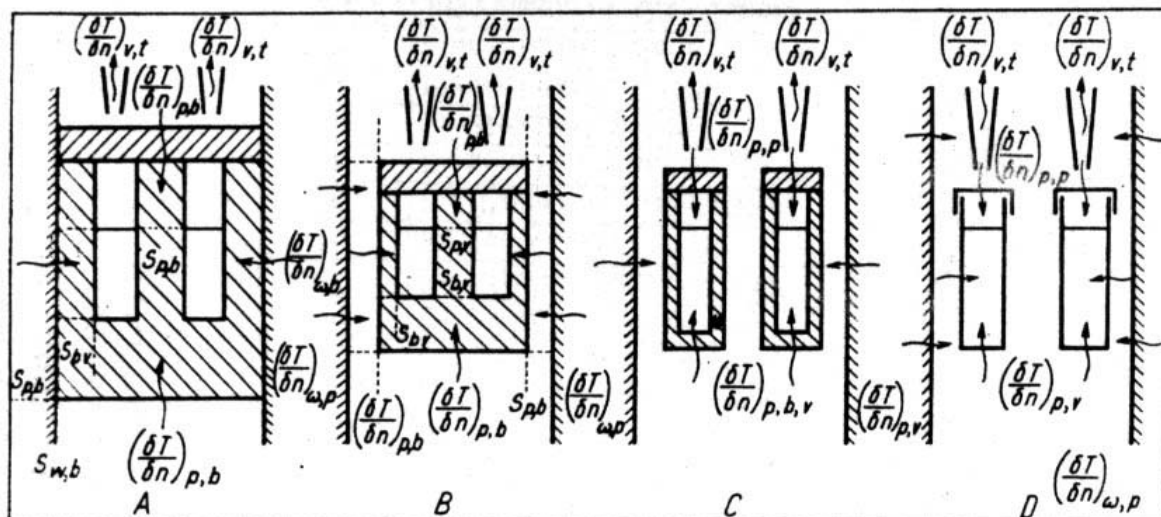
4.2. Teoretické základy metody DTA

Vyčerpávající teoretické řešení vztahů pro procesy probíhající při diferenční termické analýze (DTA) neexistuje. Analyticky lze získat pouze přibližné vztahy, které vyjadřují některé zákonitosti termogramu. I takového vztahy jsou užitečné, neboť umožňují vyjádřit závislosti mezi různými experimentálními faktory a charakteristikami termogramů.

Všechny teoretické úvahy řeší vztah plochy efektu k parametrům vzorku a použitého experimentálního uspořádání. Sledované fyzikální a chemické jevy jsou vysvětlovány na základě matematické teorie přenosu tepla a transportu hmoty (difúze). Oba tyto mechanismy transportu jsou neoddělitelně spojeny a účastní se podstatně jak na tepelné kinetice určené mechanismem a rychlostí přenosu tepla, tak na reakční kinetice. U tuhých látek převládá mechanismus přenosu tepla vedením, jehož se také u většiny odvozených teoretických rovnic pro křivku DTA používá. Avšak v komplexních systémech s řadou fázových rozhraní a v systémech obsahující tuhé látky v práškové nebo vláknité formě, jako je tomu při DTA většinou, je mechanismus přenosu tepla složitější, může probíhat komplikovaněji a

neodpovídá některým zjednodušením, zavedených do matematického řešení křivky. Matematické vyhodnocení křivky souvisí přímo s použitým konstrukčním řešením a zavedená konstrukční řešení a zavedená zjednodušení, hlavně pokud jde o otázky tepelného přenosu, nemají universální platnost. Vycházejí obvykle ze zjednodušujícího předpokladu, že přenos tepla se děje konvekcí, že fyzikální konstanty vzorku (např. difuzivita) se nemění a rychlost ohřevu je lineární.

Požadavek konvekčního přenosu tepla je prakticky řešen používáním nosiče vzorku ve tvaru kompaktního bloku s dvěma nebo více otvory, v nichž je umístěn vzorek a standard. Zjednodušené podmínky, za kterých se přenos tepla v prakticky používaných systémech uskutečňuje jsou schematicky znázorněny na obrázku 3.

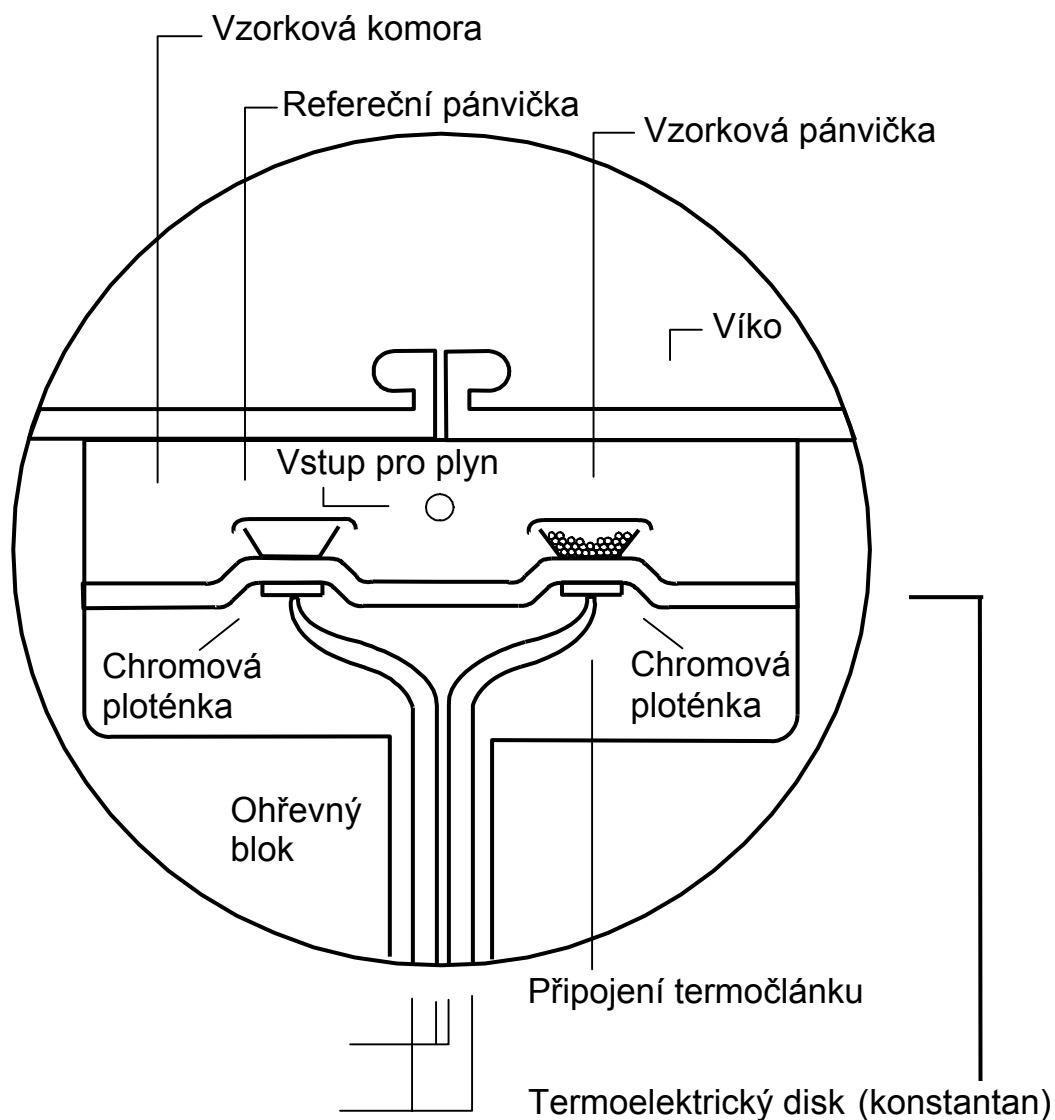


Obr.3.: Schematické znázornění průřezu různých typů DTA systémů (nosičů vzorků) používaných v praxi.

A – těsně spojený systém, B – systém se středním spojením, C – systém se slabým spojením, D – systém volný. Indexy: S – rozhraní, n – normála v daném směru, p – plyn, ω – pec, v – vzorek, b – blok, t – termoelektrický článek.

4.3. Teoretické základy metody DSC

Diferenční snímací nebo scanovací termickou analýzu můžeme nazvat „obrácenou“ DTA. Při této metodě se vzorek podrobuje lineárnímu ohřevu a rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu, se plynule měří. Uvnitř měrného pláště, který je normálně udržován na pokojové teplotě, jsou vmontovány dvě symetrické nádoby. Odporový teploměr a topný člen zabudovaný v nosiči vzorku slouží jako primární teplotní kontrola systému. Sekundární teplotní kontrolní systém měří teplotní diferenci mezi oběma nosiči a tento rozdíl upravuje na nulový kontrolou tepelného proudu, který je měřen. Jinými slovy řečeno, teplota vzorku je udržována izotermně se vzorkem srovnávacím (nebo blokem) dodáváním tepla do vzorku srovnávacího. Toto množství, potřebné k udržení izotermních podmínek, je zapisováno v závislosti na čase nebo teplotě. Neměří se tedy diferenční teplota jako u klasické DTA, nýbrž elektrický příkon potřebný k udržení izotermních podmínek. Použití malých vzorků (miligramová množství), umístěných na kovových foliích, snižuje tepelný spád na minimum. Malá tepelná kapacita celého systému dovoluje použít velké rychlosti ohřevu (desítky K/min) a zajišťuje velkou rozlišovací schopnost. Množství uvolněného (zabaveného) tepla je tedy úměrné množství elektrické energie spotřebovaného na zahřátí vzorku (standardu). Jde tedy o kalorimetrickou metodu.



4.4. Bilance tepelných toků, rovnice DTA a DSC

Z hlediska tepelných bilancí lze jednotlivé metody charakterizovat vedle měřené veličiny také základním tepelným tokem mezi vzorkem a okolím $\dot{q}_s = \Lambda_s(T_s - T_j)$, mezi referencí a okolím $\dot{q}_r = \Lambda_r(T_r - T_j)$ a konečně mezi vzorkem a referencí $\dot{q}_\Delta = \Lambda_\Delta(T_s - T_r)$. Pro změnu entalpie vzorku pak platí: $\Delta \dot{H}_s = \dot{q}_s + \dot{q}_\Delta + \dot{Q}_s$ a pro referenci $\Delta \dot{H}_r = \dot{q}_r - \dot{q}_\Delta + \dot{Q}_r$ kde $\dot{Q}$ je kompenzační tepelný roka dodávaný z případného mikropřihřevu. Jednotlivé metody lze popsat následovně:

a) Pro DTA

$$\Delta T = \left[-\Delta H \dot{\alpha} + (C_{P_S} - C_{P_R}) \phi + C_{P_S} \dot{\Delta T} - \Delta \Lambda (T_R - T_J) \right] / (\Lambda_S + 2\Lambda_\Lambda)$$

b) Pro DSC

$$\dot{Q} = \Delta H \dot{\alpha} - (C_{P_S} - C_{P_R}) \phi + \Delta \Lambda (T - T_J)$$

kde α je izotermní stupeň přeměny, ϕ je konstantní rychlost ohřevu, Λ součinitel přestupu tepla, C_p je tepelná kapacita a Δ je obecně difference.

Odvozené rovnice vyjadřují základní kalorimetrické vztahy:

$$\text{měřená veličina} = \frac{\text{entaltický člen}}{\text{člen}} + \frac{\text{člen vedení}}{\text{tepla}} + \frac{\text{člen}}{\text{inerce}} + \left(\frac{\text{dodatkový}}{\text{člen}} \right)$$

